

	<p><b>? Title:</b> FR2836922A1: COMPOSITIONS DE POLY(ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES)</p> <p><b>? Derwent Title:</b> Heat-resistant composition based on poly-(ethynylene-phenylene-ethynylene-silylene) polymer, useful as matrix for composites, also containing plasticizing component, e.g. hydrosilicone polymer <a href="#">[Derwent Record]</a></p> <p><b>? Country:</b> FR France</p> <p><b>? Kind:</b> A1 Application, First Publication <sup>1</sup> (See also: <a href="#">FR2836922B1</a> )</p> <p><b>? Inventor:</b> BUVAT PIERRICK; JOUSSE FRANCK; NONY FABIEN; GERARD JEAN FRANCOIS;</p> <p><b>? Assignee:</b> COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE France <a href="#">News, Profiles, Stocks and More about this company</a></p> <p><b>? Published / Filed:</b> 2003-09-12 / 2002-03-08</p> <p><b>? Application Number:</b> FR2002000002952</p> <p><b>? IPC Code:</b> IPC-7: <a href="#">C08K 5/5415</a>; <a href="#">C08L 83/06</a>; <a href="#">C08L 83/16</a>;</p> <p><b>? ECLA Code:</b> <a href="#">C08L83/14+B</a>; <a href="#">C08L83/14+B4S</a>; <a href="#">C08L83/16+B</a>; <a href="#">C08L83/16+B4S</a>;</p> <p><b>? Priority Number:</b> 2002-03-08 <a href="#">FR2002000002952</a></p> <p><b>? INPADOC Legal Status:</b> None Get Now: <a href="#">Family Legal Status Report</a></p>										
<p><b>? Family:</b></p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>PDF</th> <th>Publication</th> <th>Pub. Date</th> <th>Filed</th> <th>Title</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title					
PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title							



High  
Resolution

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

	<input type="checkbox"/> <u>WO03076516A3</u>	2004-03-11	2003-03-06	COMPOSITIONS WITH POLY(ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES)
	<input type="checkbox"/> <u>WO03076516A2</u>	2003-09-18	2003-03-06	COMPOSITIONS WITH POLY(ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES)
	<input type="checkbox"/> <u>US20050065285A1</u>	2005-03-24	2004-03-23	Compositions with poly(ethynylene phenylene ethynylene silylenes)
	<input checked="" type="checkbox"/> <u>JP2005519180T2</u>	2005-06-30	2003-03-06	
	<input checked="" type="checkbox"/> <u>FR2836922B1</u>	2004-05-21	2002-03-08	COMPOSITIONS DE POLY(ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES)
	<input checked="" type="checkbox"/> <u>FR2836922A1</u>	2003-09-12	2002-03-08	COMPOSITIONS DE POLY(ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES)
	<input type="checkbox"/> <u>EP1483332A2</u>	2004-12-08	2003-03-06	COMPOSITIONS WITH POLY(ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES)
	<input checked="" type="checkbox"/> <u>CA2459513AA</u>	2003-09-18	2003-03-06	COMPOSITIONS WITH POLY(ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 836 922**

②① N° d'enregistrement national : **02 02952**

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : C 08 L 83/16, C 08 K 5/5415 // (C 08 L 83/16, 83:06)

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②② Date de dépôt : 08.03.02.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 12.09.03 Bulletin 03/37.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE Etablissement de caractère scientifique techni-  
que et industriel — FR.

⑦② Inventeur(s) : BUVAT PIERRICK, JOUSSE  
FRANCK, NONY FABIEN et GERARD JEAN FRAN-  
COIS.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BREVATOME.

⑤④ COMPOSITIONS DE POLY(ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES).

⑤⑦ Composition comprenant le mélange d'au moins un  
polymère de poly (éthynylène phénylène éthynylène silylè-  
ne) et d'au moins un composé susceptible d'exercer un effet  
plastifiant dans le mélange, une fois ce dernier durci.

FR 2 836 922 - A1



COMPOSITIONS DE POLY(ETHYNYLENE  
PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES)

DESCRIPTION

5

La présente invention a trait à des compositions comprenant des polymères de type poly(éthynylène phénylène éthynylène silylènes).

10 L'invention a encore trait aux produits durcis susceptibles d'être obtenus par traitement thermique desdites compositions.

Les compositions de polymères, selon l'invention, peuvent notamment être utilisées dans des matrices pour composites.

15 Le domaine technique de la présente invention peut être défini comme celui des plastiques thermostables, c'est-à-dire des polymères pouvant résister à des températures élevées pouvant atteindre par exemple jusqu'à 600°C.

20 Les besoins industriels en de tels plastiques thermostables ont énormément augmenté dans les dernières décennies en particulier dans le domaine électronique et aérospatial.

25 De tels polymères ont été développés pour remédier aux défauts des matériaux précédemment utilisés dans des applications similaires.

30 En effet, on sait que les métaux tels que le fer, le titane et l'acier sont thermiquement très résistants, mais ils sont lourds. L'aluminium est léger mais peu résistant à la chaleur à savoir jusqu'à environ 300°C. Les céramiques telles que le SiC, le

$\text{Si}_3\text{N}_4$  et la silice sont plus légères que les métaux et très résistantes à la chaleur mais elles ne sont pas moulables. C'est la raison pour laquelle de nombreux plastiques ont été synthétisés qui sont légers, moulables et ont de bonnes propriétés mécaniques ; ce sont pour l'essentiel des polymères à base de carbone.

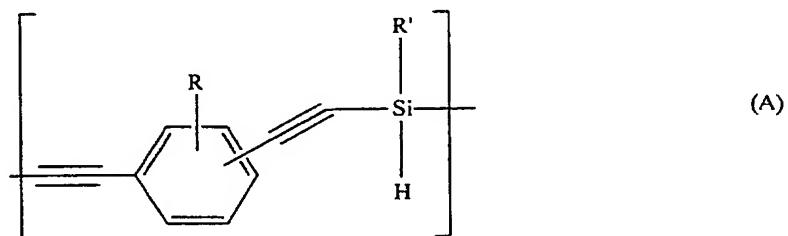
Les polyimides ont la plus haute résistance à la chaleur de tous les plastiques avec une température de déformation thermique de  $460^\circ\text{C}$ , cependant ces composés qui sont répertoriés comme étant les plus stables connus actuellement sont très difficiles à mettre en oeuvre. D'autres polymères tels que les polybenzimidazoles, les polybenzothiazoles et les polybenzooxazoles ont une résistance à la chaleur encore supérieure à celle des polyimides mais ils ne sont pas moulables et ils sont inflammables.

Les polymères à base de silicium tels que les silicones ou les carbosilanes ont également été très étudiés. Ces derniers tels que les composés de poly(silylène éthynylène) sont généralement utilisés en tant que précurseurs de céramique de type carbure de silicium  $\text{SiC}$ , composés de réserve et matériaux conducteurs.

Il a été montré récemment dans le document [4] que le poly[(phényl silylène) éthynylène-1,3-phénylène éthynylène] (ou MSP) préparé par un procédé de synthèse impliquant des réactions de polymérisation par déhydrocouplage entre le phénylsilane et le m-diéthynylbenzène présentait une stabilité thermique remarquablement élevée. Cela est confirmé dans le document [1] qui met en évidence de manière plus

générale les excellentes propriétés de stabilité thermique des poly(silylène éthyne phénylène éthyne) qui comportent un motif répétitif représenté par la formule suivante (A) :

5



La synthèse des polycarbosilanes comportant une fonction silane et un diéthyne par des procédés classiques à catalyseurs métalliques conduit à des polymères de faible pureté contenant des traces importantes de catalyseur métalliques nuisant grandement à leurs propriétés thermiques.

D'autres procédés de synthèse améliorés sont présentés dans le document [2] : il s'agit de synthèses catalysées par du palladium mais qui ne s'appliquent en fait qu'à un nombre très limité de polymères spécifiques dans lesquelles le silicium porte par exemple deux groupes phényle ou méthyle.

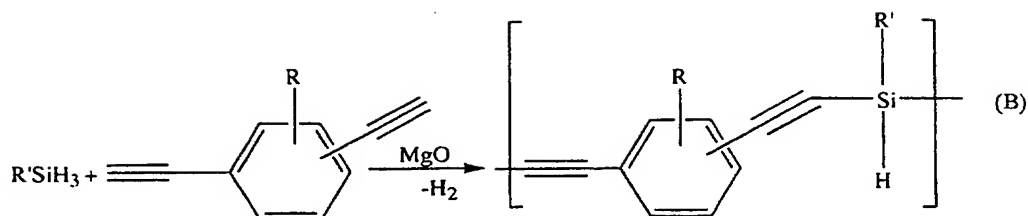
En particulier, on notera que les composés dont le motif répétitif a été décrit plus haut par la formule (A) ne peuvent pas être synthétisés par ce procédé. Or, il se trouve que les liaisons SiH de tels composés particulièrement difficiles à obtenir sont très intéressantes puisqu'elles sont extrêmement



réactives et peuvent donner lieu à de multiples réarrangements et réactions.

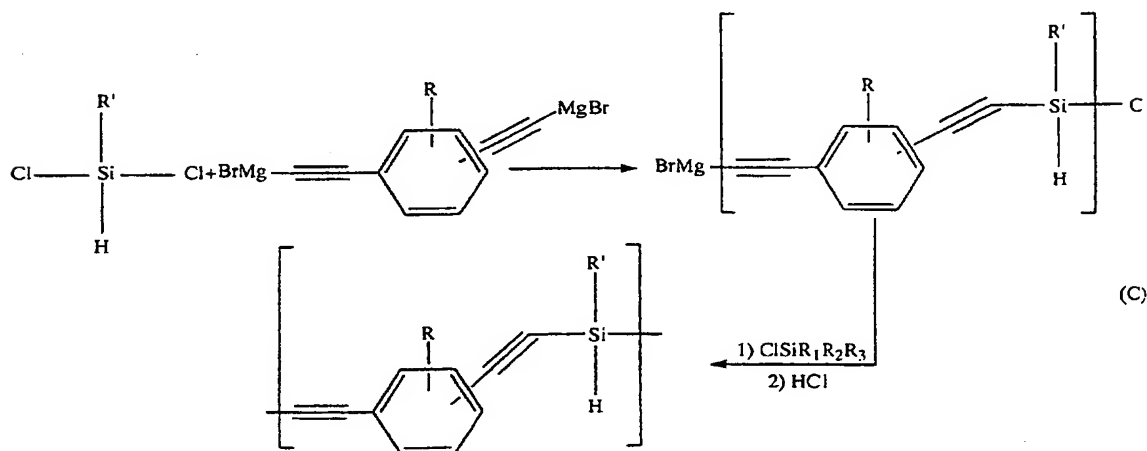
Un autre procédé de déhydrocouplage croisé ou polycondensation de silanes avec des alcynes en présence d'un système catalytique à base de chlorure de cuivre et d'une amine est décrit dans le document [3]. Ce procédé est cependant également limité à quelques polymères et aboutit à des composés dont la structure est partiellement réticulée et le poids moléculaire moyen en masse très élevé ( $10^4$  à  $10^5$ ). Ces défauts structuraux affectent gravement aussi bien les propriétés de solubilité que les propriétés thermiques de ces polymères.

Un autre procédé de synthèse visant à remédier aux inconvénients des procédés décrits ci-dessus, et à préparer des composés purs, sans traces de métaux, et aux propriétés, notamment de stabilité thermique, excellentes et bien définies, a été proposé dans le document [4], déjà mentionné ci-dessus. Ce procédé permet essentiellement la synthèse des composés de formule (A) ci-dessus dans laquelle le silicium porte un atome d'hydrogène. Le procédé selon [4] est une polycondensation par déshydrogénation d'un hydrosilane fonctionnalisé avec un composé de type diéthynyle en présence d'un oxyde métallique tel que MgO selon le schéma réactionnel (B) suivant :



Ce procédé conduit à des polymères faiblement réticulés avec, comme représenté plus haut, une  
 5 excellente stabilité thermique, mais dont la distribution en masse est cependant très large.

Dans une autre publication plus récente [1], les mêmes auteurs ont préparé une série de polymère  
 comportant le motif  $-\text{Si}(\text{H})-\text{C} \equiv \text{C}-$  par le procédé (B) et  
 10 par un autre procédé plus avantageux, impliquant la réaction de condensation de dichlorosilane et de réactifs organomagnésiens diéthynyliques puis la réaction du produit obtenu avec un monochlorosilane  
 suivi d'une hydrolyse selon le schéma réactionnel  
 15 suivant (C) :

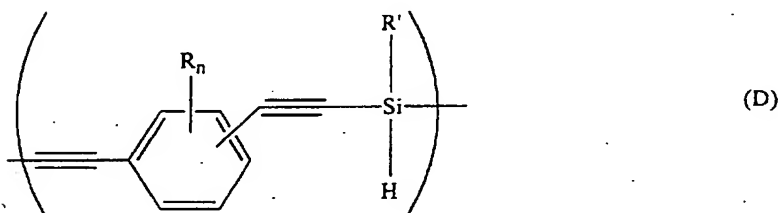


Au contraire du procédé (B), le procédé (C) permet d'obtenir des polymères sans défauts structuraux avec de bons rendements et une faible distribution des masses.

Les composés obtenus par ce procédé sont parfaitement purs et présentent des propriétés thermiques parfaitement caractérisées. Ce sont des polymères thermodurcissables.

Ce document divulgue également la préparation des polymères mentionnés ci-dessus renforcés par des fibres de verre, de carbone ou de SiC.

Un brevet relatif à des polymères comprenant le motif répétitif très général (D) :



dans laquelle R et R' concernent de nombreux groupes connus en chimie organique, a été accordé aux auteurs des documents [1] et [4], il s'agit du document EP-B1-0 617 073 (correspondant au brevet américain US-A-5,420,238).

Ces polymères sont préparés essentiellement par le procédé du schéma (C) et éventuellement par le procédé du schéma (B), et ils présentent une masse moléculaire moyenne en poids de 500 à 1 000 000. Ce

document décrit également des produits durcis à base de ces polymères et leur préparation par un traitement thermique. Il est indiqué que les polymères de ce document peuvent servir en tant que polymère  
5 thermostable, polymère résistant au feu, polymère conducteur, matériau pour éléments électroluminescents. En fait, il apparaît que de tels polymères sont essentiellement utilisés comme précurseurs organiques de céramiques.

10 L'excellente stabilité thermique des polymères préparés notamment dans le document EP-B1-0 617 073 les rend susceptibles de constituer la résine formant la matrice organique de matériaux composites thermostables.

15 De nombreuses techniques de réalisation de composites existent.

D'une façon très générale, les différents procédés font appel à des techniques d'injection, (notamment RTM), ou à des techniques de compactage de  
20 préimprégnés.

Les préimprégnés sont des demi-produits, de faible épaisseur, constitués de fibres imprégnées de résine. Les préimprégnés qui sont destinés à la réalisation de structure composites hautes  
25 performances, contiennent au moins 50% de fibre en volume.

Aussi, lors de la mise en oeuvre, la matrice devra présenter une faible viscosité pour pénétrer la nappe renforçante et imprégner correctement la fibre  
30 afin d'éviter sa distorsion et lui conserver son intégrité. Les fibres de renforcement sont imprégnées

soit par une solution de résine dans un solvant approprié, soit par la résine pure à l'état fondue, c'est la technique dite du "hot melt". La technologie de fabrication des préimprégnés à matrice thermoplastique est gouvernée de manière importante par la morphologie des polymères.

Le moulage par injection est un procédé qui consiste à injecter la résine liquide dans le renfort textile positionné au préalable dans l'empreinte constituée par le moule et le contre-moule. Le paramètre le plus important est la viscosité qui doit se situer entre 100 et 1000 mPa.s à la température d'injection qui est généralement de 50 à 250°C.

Pour ces deux techniques, la viscosité est donc le paramètre critique qui conditionne l'aptitude du polymère à être mis en oeuvre.

Or, les polymères amorphes correspondent à des macromolécules dont la structure squelettique est totalement désordonnée. Ils sont caractérisés par leur température de transition vitreuse ( $T_g$ ) correspondant au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Au-delà de la  $T_g$ , les thermoplastiques se caractérisent toutefois par une grande résistance au fluage.

Les polymères préparés dans le document EP-B1-0 617 073 sont des composés qui se présentent sous forme de poudre. Les inventeurs ont pu montrer, en reproduisant les synthèses décrites dans ce document que les polymères préparés produiraient des températures de transition vitreuse voisines de 50°C.

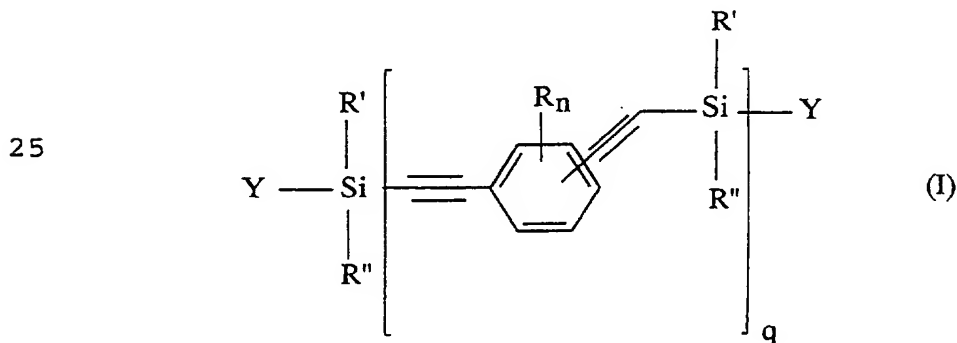
Avant cette température, la viscosité du polymère est infinie et au-delà de cette température,

la viscosité décroît au fur et à mesure que la température est augmentée.

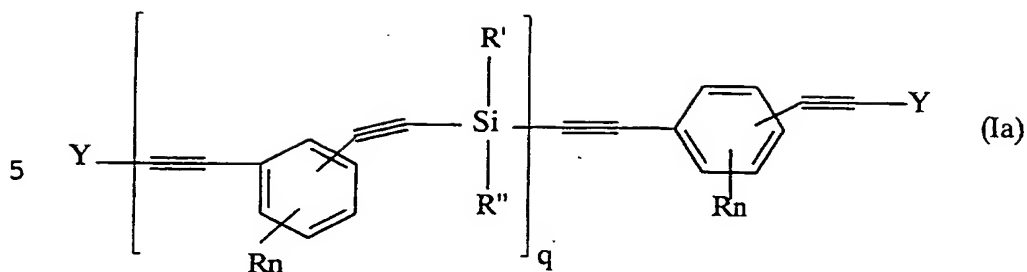
Cependant, cette chute de viscosité n'est pas suffisante pour que le polymère puisse être mis en oeuvre par des procédés classiquement utilisés dans le monde des composites tels que RTM et préimprégnation déjà décrits plus haut.

Le document FR-A-2 798 662 de BUVAT et Al. décrit des polymères de structure analogue à celle des polymères décrits dans le brevet EP-B1-0 617 073, c'est-à-dire qui présentent toutes leurs propriétés avantageuses, notamment la stabilité thermique, mais dont la viscosité est suffisamment faible pour qu'ils puissent être mis en oeuvre, manipulables, « processables », à des températures, par exemple de 100 à 120°C, qui sont les températures couramment utilisées dans les techniques d'injection ou d'imprégnation.

Ces polymères, décrits dans le document FR-A-2 798 662, répondent à la formule (I) suivante :



ou à la formule (Ia) suivante :



10 On pourra se reporter au document  
FR-A-2 798 662 pour la signification des différents  
symboles utilisés dans ces formules. Il est important  
de noter que les polymères selon FR-A-2 798 662 ont une  
structure sensiblement analogue à celle des polymères  
15 du document EP-B1-0 617 073, à l'exception  
fondamentale, toutefois, de la présence en bout de  
chaîne des groupes Y issus d'un agent limiteur de  
chaîne. Les polymères thermostables de FR-A-2 798 622  
possèdent des propriétés rhéologiques parfaitement  
20 définies et modulables, ce qui permet leur utilisation  
comme matrices pour composites thermostables.  
L'ensemble des propriétés de ces polymères est décrit  
dans FR-A-2 798 622, auquel on pourra se reporter.

25 Le document FR-A-2 798 622 décrit également  
un procédé de synthèse de ces polymères thermostables.  
La technique mise au point permet de régler à volonté,  
en fonction des contraintes technologiques de mise en  
œuvre du composite, la viscosité du polymère. Cette  
propriété est intimement liée à la masse moléculaire du  
30 polymère. Les faibles viscosités sont observées sur des  
polymères de faibles masses moléculaires. Le contrôle

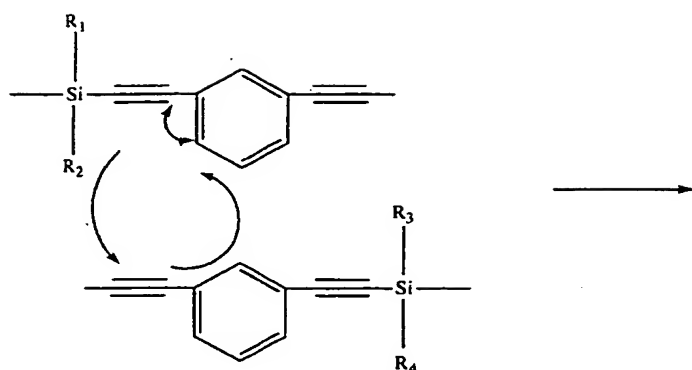
des masses est obtenu par ajout dans le milieu réactionnel d'une espèce réactive qui bloque la réaction de polymérisation sans affecter le rendement global de la réaction. Cette espèce est un analogue de l'un des deux réactifs, utilisés pour la synthèse du polymère mais portant une seule fonction permettant le couplage. Lorsque cette espèce est introduite dans la chaîne du polymère, la croissance est arrêtée. La longueur du polymère est alors facilement contrôlée par des ajouts dosés de limiteur de chaînes. Une description détaillée des procédés de synthèse des polymères décrits plus haut est donnée dans le document FR-A-2 798 622, auquel on pourra se reporter.

Par ailleurs, les prépolymères, préparés aussi bien dans le document EP-B1-0 617 073 de ITOH que dans le document FR-A-2 798 622 de BUVAT, étant des thermodurcissables, la réticulation de ces matériaux est thermiquement activée.

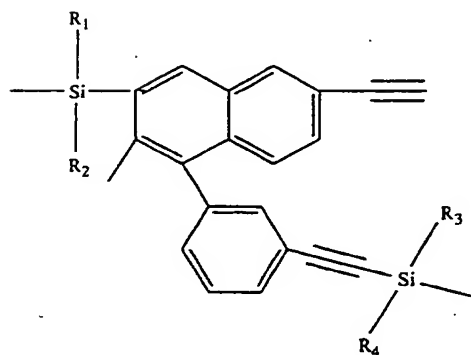
Les réactions mises en jeu lors de ce phénomène font intervenir principalement deux mécanismes, qui sont décrits dans un article publié par ITOH [5].

Le premier mécanisme est une réaction de Diels Alder, mettant en jeu une liaison acétylénique couplée à un noyau aromatique, d'une part, et une autre liaison aromatique, d'autre part. Cette réaction peut être illustrée de la manière suivante :





(E)

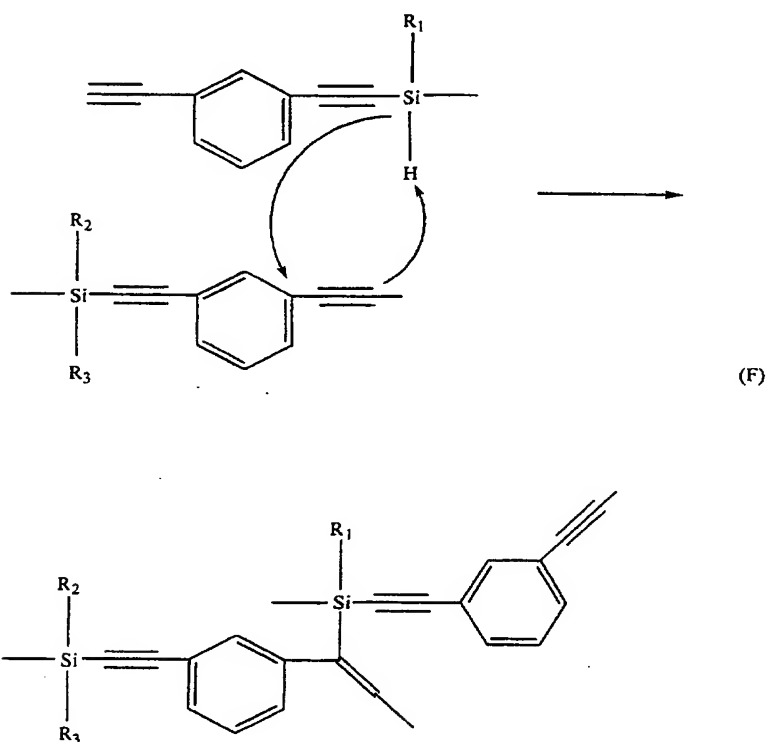


Cette réaction génère un motif naphthalénique.  
Elle est susceptible d'intervenir quelle que soit la  
5 nature de  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  ou  $R_4$ .

Les structures obtenues par ce mécanisme sont,  
donc fortement aromatiques et comportent de nombreuses  
liaisons insaturées. Ces caractéristiques sont à  
l'origine des excellentes propriétés thermiques,  
10 observées sur ces polymères.

Le deuxième mécanisme, intervenant lors de la réaction de réticulation des prépolymères poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) est une réaction d'hydrosilylation, mettant en jeu la liaison SiH et une triple liaison acétylénique. Cette réaction

5 SiH et une triple liaison acétylénique. Cette réaction peut être illustrée de la manière suivante :



10 Cette réaction n'intervient que pour les composés dont le silicium porte la liaison SiH.

Pour ces derniers composés, la réaction d'hydrosilylation est activée dans les mêmes gammes de températures que les réactions de Diels Alder.

15 Un réseau polymérique est, entre autre, défini par la densité de réticulation et par la

longueur des maillons de chaîne qui séparent deux points de réticulation. Ces caractéristiques gouvernent en grande partie les propriétés mécaniques des polymères. Ainsi, les réseaux fortement réticulés et à  
5 faibles maillons sont classés dans la gamme des matériaux présentant une faible capacité de déformation. Les résines phénoliques ou les résines cyanates esters phénoliques font notamment partie de cette classe de matériaux.

10 Dans le cas des poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène), la réticulation fait intervenir les triple liaisons acétyléniques, simplement séparées par un noyau aromatique. Par conséquent, la densité de réticulation est très forte et les maillons internœuds  
15 très courts. Les matériaux durcis à base de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) font, par conséquent, partie des matrices polymères présentant une faible capacité de déformation.

La densité de réticulation peut être  
20 contrôlée lors de la mise en œuvre du polymère par des traitements thermiques adaptés. En effet, la réticulation du polymère s'arrête, lorsque la mobilité des chaînes macromoléculaire n'est plus suffisante. On admet que cette mobilité est suffisante, dès lors que  
25 la température de mise en œuvre est supérieure à la température de transition vitreuse du réseau. Par conséquent, la température de transition vitreuse ne peut excéder celle de la mise en œuvre et la densité de réticulation est donc contrôlée par la température de  
30 cuisson du polymère.

Cependant, les matériaux sous-réticulés sont des matériaux instables dont l'utilisation, à des températures supérieures à celle de la mise en œuvre, provoquera une évolution de la structure.

5 Les propriétés mécaniques des poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) sont, par conséquent, difficilement modulables par traitement thermique. La nature des groupements chimiques portés par le silicium est cependant susceptible de moduler ces propriétés. De  
10 longues chaînes peuvent, en effet, jouer le rôle de plastifiant et réduire la rigidité des matériaux associés. Ce principe trouve cependant des limites en terme de stabilité thermique du polymère car celle-ci se trouve alors affectée.

15 Il existe donc un besoin pour un polymère, ou plutôt pour une composition comprenant un polymère de type poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène), qui, tout en présentant toutes les propriétés avantageuses de ces polymères, et des compositions  
20 comprenant ces copolymères, notamment en matière de stabilité thermique, ait, en outre, des propriétés mécaniques améliorées, modulables.

Il existe encore un besoin pour des compositions comprenant des polymères de type  
25 poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) qui donnent par traitement thermique des produits durcis dont les propriétés mécaniques sont améliorées et dont notamment la fragilité, le caractère cassant, et la dureté soient réduits et, à contrario, la flexibilité  
30 et la souplesse soient accrues.

Ces propriétés mécaniques doivent être obtenues sans que les autres propriétés avantageuses de ces produits durcis, en particulier, de nouveau, en matière de stabilité thermique, ne soient affectées.

5           En outre, de préférence, ce polymère et la composition le contenant doivent avoir une viscosité suffisamment faible pour qu'il puisse être mis en oeuvre, manipulable, "processable" à des températures par exemple de 100 à 120°C qui sont les températures  
10 couramment utilisées dans les techniques d'injection ou d'imprégnation.

Le but de l'invention est de fournir des compositions de polymères de type poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) qui répondent entre  
15 autres à ces besoins, qui ne présentent pas les défauts, inconvénients, limitations et désavantages des compositions de polymères de l'art antérieur tel que représenté en particulier par les documents EP-B1-0 617 073 et FR-A-2 798 622, et qui résolvent les  
20 problèmes de l'art antérieur.

Ce but, et d'autres encore, sont atteints, conformément à l'invention par une composition comprenant le mélange d'au moins un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) et d'au  
25 moins un composé susceptible d'exercer un effet plastifiant dans le mélange, une fois ce dernier durci. Des compositions comprenant le mélange d'un polymère spécifique poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) et d'un composé capable, susceptible,  
30 d'exercer un effet plastifiant dans le mélange, une

fois celui-ci durci, ne sont pas décrites dans l'art antérieur.

La préparation d'un mélange spécifique, comprenant outre un polymère poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène), un composé susceptible d'exercer un effet plastifiant dans le mélange une fois durci conduit, précisément, et de manière surprenante à des composés, produits durcis, dont les propriétés mécaniques sont grandement améliorées, par rapport aux produits durcis de l'art antérieur, tels que décrits, par exemple, dans les documents EP-B1-0 617 073 et FR-A-2 798 622, sans que leurs propriétés thermiques, qui demeurent excellentes, ne soient affectées.

En particulier, les produits durcis préparés par traitement thermique, les compositions selon l'invention sont plus souples, plus flexibles, moins cassants que les produits durcis préparés par traitement thermique des compositions selon l'art antérieur contenant un poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène), et qui fondamentalement n'incluent pas de composé susceptible d'exercer un effet plastifiant.

Les compositions selon l'invention, grâce notamment à leur caractéristique fondamentale, qui est la présence d'un composé susceptible d'exercer un effet « plastifiant », en mélange avec le polymère, apportent une solution aux problèmes posés dans l'art antérieur et répondent aux besoins énumérés plus haut.

La préparation de tels mélanges n'était absolument pas évidente pour l'homme du métier car la formulation de compositions polymères, en vue d'en

modifier les propriétés, obéit pour une grande part à des règles aléatoires et varie de manière extrêmement importante d'une famille de polymères à une autre ; si bien qu'il était difficile, voire impossible, de  
5 prévoir au préalable que l'incorporation de composés susceptibles d'exercer un effet plastifiant dans le mélange une fois celui-ci durci, conduirait à une amélioration, mentionnée plus haut, des propriétés mécaniques, notamment à une augmentation de la  
10 souplesse et de la flexibilité du matériau durci, sans, d'autre part, que les autres propriétés, par exemple thermiques, de ces matériaux ne soient affectées de manière négative.

De manière plus détaillée, le composé  
15 fondamental inclus dans le mélange de la composition de l'invention, est défini comme un composé susceptible d'exercer un effet plastifiant dans le mélange, une fois que celui-ci est durci.

On entend, de manière générale, par composé  
20 susceptible d'exercer un effet plastifiant dans le mélange, une fois que celui-ci est durci, tout composé qui occasionne une augmentation (même minime) du caractère « plastique » du produit durci - c'est-à-dire une augmentation de la déformabilité du matériau constitué  
25 par le produit durci sous contrainte - par rapport à un produit durci ne contenant pas ledit composé.

Cela signifie notamment que dans les produits durcis préparés à partir des compositions selon l'invention, le composé exerce un effet de diminution  
30 de la rigidité, de la dureté et, à contrario, d'augmentation de la souplesse de la flexibilité du

produit durci par comparaison à un produit durci incluant le même polymère, mais ne contenant pas ledit composé susceptible d'exercer un effet plastifiant.

Il est important de noter que, selon  
5 l'invention, le composé « susceptible d'exercer un effet plastifiant » n'est pas forcément un composé, dit plastifiant, tel qu'il est couramment défini, notamment dans le domaine de la plasturgie et des matières plastiques.

10 En effet, ce composé peut être choisi parmi de nombreux composés qui ne sont pas, de manière générale, communément définis comme étant des plastifiants, mais qui, dans le cadre de l'invention, sont des composés adéquats, en ce sens qu'ils exercent  
15 un effet plastifiant dans le produit durci.

Cependant, les plastifiants connus en tant que tels peuvent aussi être utilisés en tant que ledit composé.

Autrement dit, comme on l'a vu plus haut, les  
20 produits durcis, préparés à partir de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) étant extrêmement durs, rigides, et cassants, l'inclusion dans un tel produit d'un composé relativement plus souple que le polymère, bien que non classiquement répertorié comme  
25 « plastifiant », suffit à occasionner un accroissement de la mobilité du réseau du polymère et donc à exercer un effet plastifiant.

Le composé inclus dans le mélange, bien que n'étant pas intrinsèquement un « plastifiant », joue  
30 bien, alors, dans le matériau durci final le rôle d'un « plastifiant ».



Le composé susceptible d'exercer un effet plastifiant sera donc choisi généralement parmi les polymères et résines organiques et inorganiques.

Les polymères organiques sont choisis  
5 généralement parmi les polymères thermoplastiques et les polymères thermodurcissables.

Les polymères thermoplastiques peuvent être choisis, par exemple, parmi les polymères fluorés.

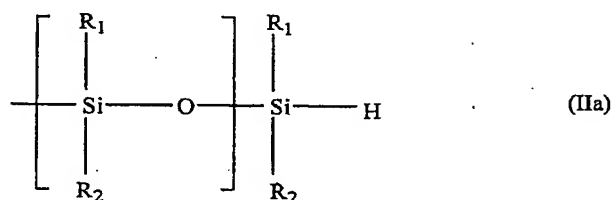
Les polymères thermodurcissables peuvent être  
10 choisis, par exemple, parmi les résines époxydes, les polyimides (poly(bismaléimides)), les polyisocyanates, les résines formophénoliques, les silicones ou polysiloxanes et tous les autres polymères aromatiques et/ou hétérocycliques.

15 Le composé « plastifiant », tel qu'un polymère, en mélange avec le poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) et ce dernier peuvent ne pas être miscibles l'un avec l'autre, ou bien ils peuvent présenter une miscibilité partielle l'un avec l'autre,  
20 ou bien encore ils peuvent être parfaitement miscibles entre eux.

De préférence, le composé susceptible d'exercer un effet plastifiant tel qu'un polymère est un composé réactif, c'est-à-dire susceptible de réagir  
25 avec lui-même ou avec un autre composé susceptible d'exercer un effet plastifiant ou avec le poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène). De tels composés réactifs, tels que des polymères, comprennent généralement au moins une fonction réactive, choisie  
30 parmi les fonctions acétylénique et les fonctions silanes hydrogénées.

De préférence, le composé réactif est choisi parmi les polymères et résines silicones hydrogénés et/ou comprenant au moins une fonction acétylénique.

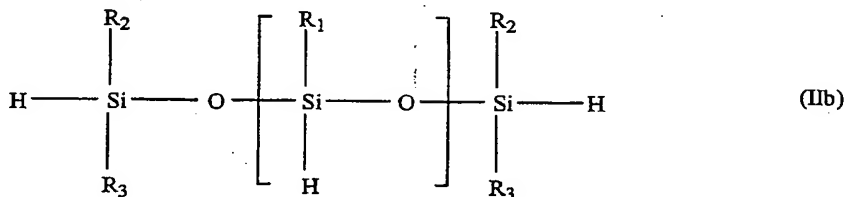
- 5 Les polymères ou résines silicones sont choisis parmi les polymères et résines silicones ayant les formules suivantes :



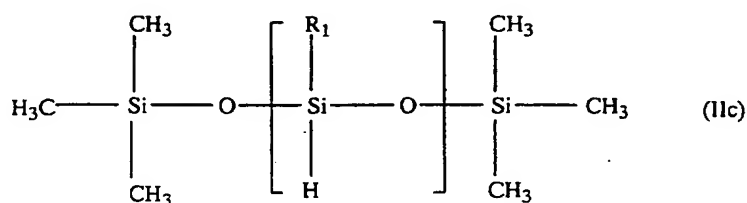
10

où  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle de 1 à 10 C et notamment un groupe méthyle, et où un ou plusieurs des atomes d'hydrogène portés par les atomes de silicium et les atomes de

- 15 carbone peuvent être remplacés par un groupe réactif, tel qu'un groupe acétylénique ;

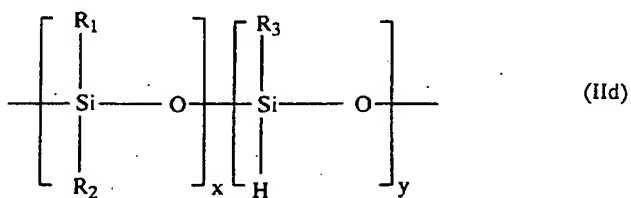


où  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle de 1 à 10 C et notamment un groupe méthyle, et où un ou plusieurs des atomes d'hydrogène portés par les atomes de silicium et les atomes de carbone peuvent être remplacés par un groupe réactif, tel qu'un groupe acétylénique ;



10

où  $R_1$  représente un groupe alkyle de 1 à 10 C et notamment le groupe méthyle, et où un ou plusieurs des atomes d'hydrogène portés par les atomes de silicium et les atomes de carbone peuvent être remplacés par un groupe réactif, tel qu'un groupe acétylénique ;



où  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle de 1 à 10 C et notamment le groupe méthyle et où un ou plusieurs des atomes d'hydrogène portés par les atomes de silicium et les atomes de carbone peuvent être remplacés par un groupe réactif, tel qu'un groupe acétylénique, x et y représentent la fraction molaire de chacun des motifs concernés et sont susceptibles de varier entre 0 et 1.

La masse molaire du ou des composé(s) susceptible(s) d'exercer un effet plastifiant est généralement comprise entre 200 et  $10^6$  g/mol. On note donc qu'il peut s'agir aussi bien de monomères que d'oligomères, que de polymères.

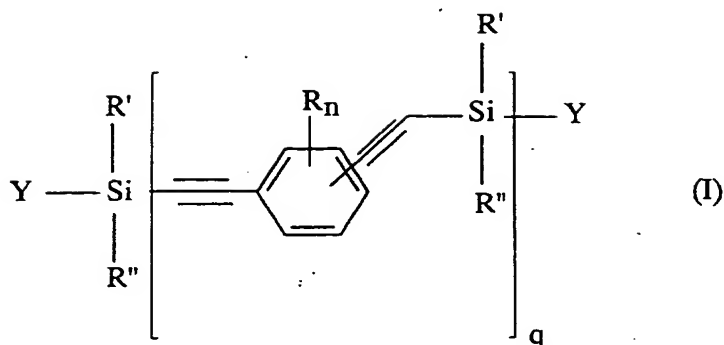
La quantité de composé susceptible d'exercer un effet plastifiant introduit lors de la formulation est comprise entre 0,1 et 200 % de la masse du poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène silylène) et de préférence entre 10 et 50 %, en fonction des propriétés recherchées.

Le polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) qui entre dans le mélange n'est pas particulièrement limité, il peut s'agir de tout polymère de ce type connu, en particulier il peut s'agir des poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) décrits dans les documents EP-B1-0 617 073 et FR-A-2 798 662, dont les parties pertinentes relatives à ces polymères sont inclus dans la présente.

Le polymère pourra ainsi, selon une première forme de réalisation de l'invention, répondre à la formule (I) suivante :

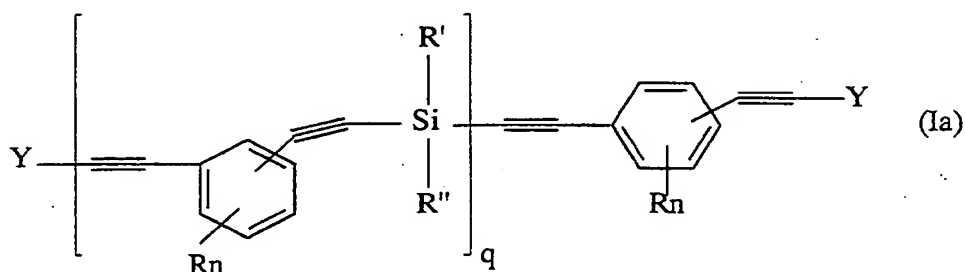
24

5



10 ou à la formule (Ia) suivante :

15



20 dans lesquelles le groupe phénylène du motif répétitif central peut être dans la forme o, m ou p ; R représente un atome d'halogène (tels que F, Cl, Br et I), un groupe alkyle (linéaire, ou ramifié) ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 25 3 à 20 atomes de carbone (tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, cyclohexyle), un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone (tel que méthoxy, éthoxy, propoxy), un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phényle), un groupe aryloxy 30 ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phénoxy), un groupe alcényle (linéaire, ou ramifié)

ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tels que vinyle, allyle, cyclohexényle), un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que éthyne, propargyle), un groupe amino, un groupe amino substitué par un ou deux substituants ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que diméthylamino, diéthylamino, éthylméthylamino, méthylphénylamino) ou un groupe silanyle ayant de 1 à 10 atomes de silicium (tel que silyle, disilanyle ( $-\text{Si}_2\text{H}_5$ ), diméthylsilyle, triméthylsilyle et tétraméthylidisilanyle), un ou plusieurs atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes (tels que F, Cl, Br et I), des groupes alkyle, des groupes alcoxy (tels que méthoxy, éthoxy et propoxy), des groupes aryle, des groupes aryloxy (tels qu'un groupe phénoxy), des groupes amino, des groupes amino substitués par un ou deux substituants ou des groupes silanyles ; n est un nombre entier de 0 à 4 et q est un nombre entier de 1 à 40 ; R' et R'' identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un ou plusieurs des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R' et R'' pouvant être remplacés par des

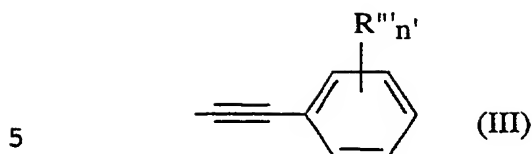
atomes d'halogène, des groupes alkyle, des groupes alcoxy, des groupes aryles, des groupes aryloxy, des groupes amino, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles, des exemples de ces groupes ont déjà  
5 été cités ci-dessus pour R ; et Y représente un groupe issu d'un agent limiteur de chaîne.

Les polymères selon cette forme de réalisation des compositions de l'invention, qui sont les polymères décrits dans le document FR-A-2 798 662,  
10 ont une structure sensiblement analogue à celle des polymères du document EP-B1-0 617 073 à l'exception fondamentale, toutefois, de la présence en bout de chaîne des groupes Y issus d'un agent limiteur de chaîne.

15 Cette différence structurale n'a que très peu d'influence sur les propriétés avantageuses de ces polymères en particulier les propriétés de stabilité thermique du polymère qui ne sont quasiment pas affectées. Par contre, la présence en bout de chaîne de  
20 ce groupe a précisément pour effet que le polymère de formule (I) ou (Ia) a une longueur et donc une masse moléculaire déterminées, parfaitement définies.

Par conséquent, ce polymère (I) ou (Ia) a également des propriétés rhéologiques parfaitement  
25 définies et modulables.

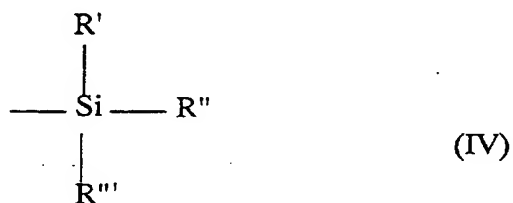
La nature du groupe Y dépend de la nature de l'agent limiteur de chaîne dont il est issu, Y pourra, dans le cas des polymères de formule (I), représenter un groupe de formule (III) :



dans laquelle R''' a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n' a la même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier.

Ou alors Y pourra, dans le cas des polymères de formule (Ia), représenter un groupe de formule (IV) :

15



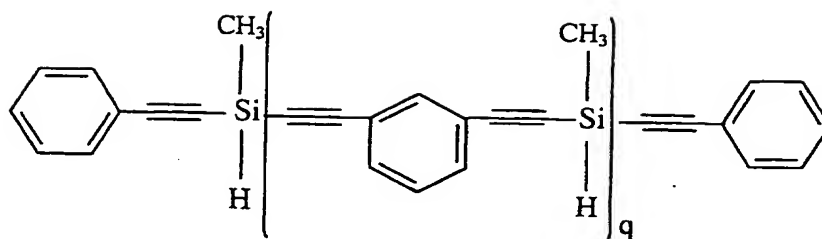
20

dans laquelle R', R'' et R''' qui peuvent être identiques ou différents ont la signification déjà donnée ci-dessus.

25 Un polymère particulièrement préféré de formule (I) répond à la formule suivante :



5

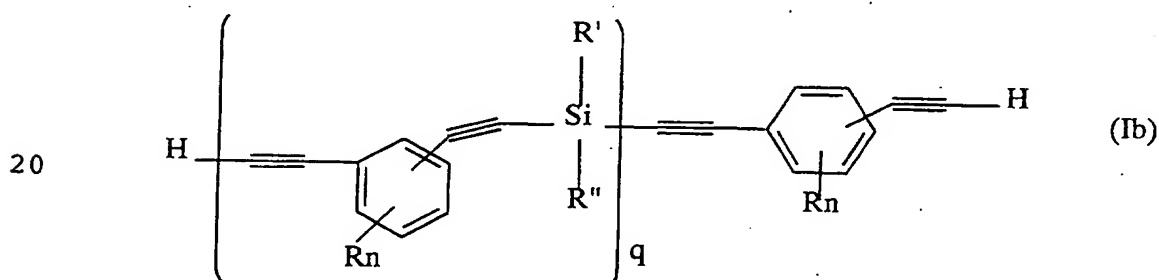


où q est un nombre entier de 1 à 40.

10

D'autres polymères qui peuvent être utilisés dans les compositions de l'invention sont les polymères de masse moléculaire déterminée, susceptibles d'être obtenus par hydrolyse des polymères de formule (Ia) et répondant à la formule (Ib) suivante :

15



20

25 dans laquelle R, R', R'', n et q ont la signification déjà donnée ci-dessus.

La masse moléculaire des polymères (I), (Ia) et (Ib) selon ce mode de réalisation de l'invention est parfaitement définie et la longueur du polymère et donc sa masse moléculaire peut être facilement contrôlée par  
30 des ajouts dosés de limiteur de chaîne dans le mélange

réactionnel se reflétant par des proportions variables de groupe Y dans le polymère.

Ainsi, selon le premier mode de réalisation de la composition de l'invention le rapport molaire des  
5 groupes Y de bout de chaîne aux motifs répétitifs éthynylène phénylène éthynylène silylène est-il généralement de 0,01 à 1,5. De préférence, ce rapport est de 0,25 à 1.

De même, selon ce premier mode de réalisation  
10 de la composition de l'invention, la proportion molaire des groupes Y de bout de chaîne est généralement de 1 à 60 et de préférence de 20 à 50% du polymère de formule (I) ou (Ia).

La masse moléculaire moyenne en nombre des  
15 polymères (I), (Ia) et (Ib) selon ce premier mode de réalisation de la composition de l'invention, qui est parfaitement définie, est généralement de 400 à 10 000, de préférence de 400 à 5000 et la masse moléculaire moyenne en poids est de 600 à 20 000, de préférence de  
20 600 à 10 000.

Selon une deuxième forme de réalisation de la composition de l'invention, le polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) inclus dans la composition de l'invention peut être un  
25 polymère comprenant au moins un motif répétitif, ledit motif répétitif comprenant deux liaisons acétyléniques, au moins un atome de silicium, et au moins un groupe espaceur inerte. Avantageusement, ledit polymère comporte, en outre, en bout de chaîne, des groupes (Y)  
30 issus d'un agent limiteur de chaîne.

Par groupe espaceur inerte, on entend généralement un groupe qui n'intervient pas, qui ne réagit pas lors d'une réticulation.

Le motif répétitif de ce polymère peut être  
5 répété  $n_3$  fois.

De manière fondamentale, le polymère, dans cette forme de réalisation de l'invention, comprend au moins un motif répétitif comprenant au moins un groupe espaceur qui n'intervient pas dans un processus de  
10 réticulation, auquel peut être soumis, ultérieurement, le polymère, dans cette forme de réalisation de l'invention.

La présence d'un tel groupe espaceur, dans des polymères de type poly(éthynylène phénylène  
15 éthynylène silylène), n'est pas mentionnée dans l'art antérieur. De manière surprenante, cette caractéristique structurale fondamentale des polymères selon cette forme de réalisation de la composition de l'invention, améliore grandement les propriétés  
20 mécaniques des polymères, sans modifier significativement leurs propriétés thermiques, qui demeurent excellentes.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, le rôle de l'espaceur est notamment de  
25 constituer un maillon internoeud de réticulation suffisamment important pour permettre les mouvements au sein du réseau.

En d'autres termes, le au moins un groupe espaceur a pour fonction d'écarter spatialement les  
30 triple liaisons du polymère, que ces triple liaisons appartiennent à un même motif répétitif ou à deux

motifs répétitifs différents, consécutifs. L'écartement entre deux triple liaisons ou fonctions acétyléniques, assuré par le groupe espaceur, est généralement constitué de molécules linéaires et/ou de plusieurs  
5 noyaux aromatiques liés, éventuellement séparés par des liaisons simples.

Le groupe espaceur, défini ci-dessus, peut être facilement choisi par l'homme du métier.

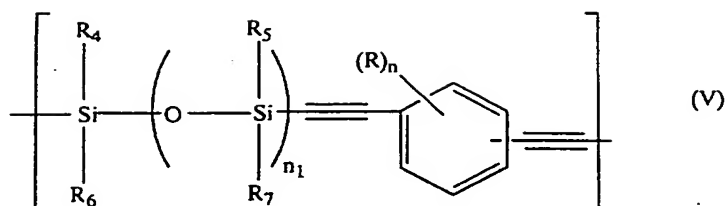
Le choix de la nature du groupe espaceur  
10 permet, en outre, de moduler les propriétés mécaniques des polymères de l'invention, sans modifier significativement les propriétés thermiques.

Le ou les groupes espaceurs pourra(pourront), par exemple, être choisi(s) parmi les groupes  
15 comprenant plusieurs noyaux aromatiques liés par au moins une liaison covalente et/ou au moins un groupe divalent, les groupes polysiloxane, les groupes polysilane, etc..

Lorsqu'il y a plusieurs groupes espaceurs,  
20 ils sont, de préférence, au nombre de deux et ils peuvent être identiques, ou choisis parmi toutes les combinaisons possibles de deux ou plus des groupes cités ci-dessus.

En fonction du groupe espaceur choisi, le  
25 motif répétitif du polymère, selon le deuxième mode de réalisation de la composition de l'invention, pourra ainsi répondre à plusieurs formules.

Le polymère, selon cette deuxième forme de réalisation de l'invention, pourra être un polymère  
30 comprenant un motif répétitif de formule (V) :



dans laquelle le groupe phénylène du motif répétitif central peut être dans la forme o, m ou p ; R

5 représente un atome d'halogène (tels que F, Cl, Br et I), un groupe alkyle (linéaire, ou ramifié) ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, cyclohexyle), un groupe alcoxy ayant

10 de 1 à 20 atomes de carbone (tel que méthoxy, éthoxy, propoxy), un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phényle), un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phénoxy), un groupe alcényle (linéaire, ou ramifié)

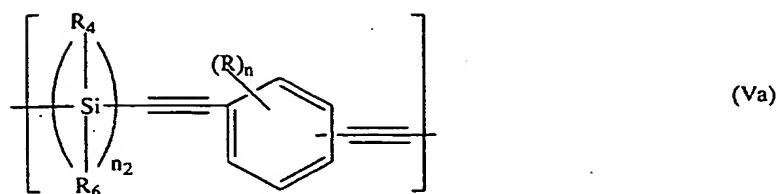
15 ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tels que vinyle, allyle, cyclohexényle), un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que éthynyle, propargyle), un groupe amino, un groupe amino substitué

20 par un ou deux substituants ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que diméthylamino, diéthylamino, éthylméthylamino, méthylphénylamino) ou un groupe silanyle ayant de 1 à 10 atomes de silicium (tel que silyle, disilanyle (-Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), diméthylsilyle, triméthylsilyle et tétraméthylidisilanyle), un ou

25 plusieurs atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone

de R pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes (tels que F, Cl, Br et I), des groupes alkyle, des groupes alcoxy (tels que méthoxy, éthoxy et propoxy), des groupes aryle, des groupes aryloxy (tels qu'un  
5 groupe phénoxy), des groupes amino, des groupes amino substitués par un ou deux substituants ou des groupes silanyles ;  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe  
10 cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un  
15 groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un ou plusieurs des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes, des groupes alkyle, des  
20 groupes alcoxy, des groupes aryles, des groupes aryloxy, des groupes amino, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles, des exemples de ces groupes ont déjà été cités ci-dessus pour R, n est un nombre entier de 1 à 4, et  $n_1$  est un nombre entier  
25 de 1 à 10, de préférence de 1 à 4, ce motif répétitif est généralement répété  $n_3$  fois avec  $n_3$  étant un nombre entier, par exemple de 2 à 100.

Ou bien le polymère, selon le deuxième mode de réalisation de la composition de l'invention, pourra  
30 être un polymère comprenant un motif répétitif de formule :

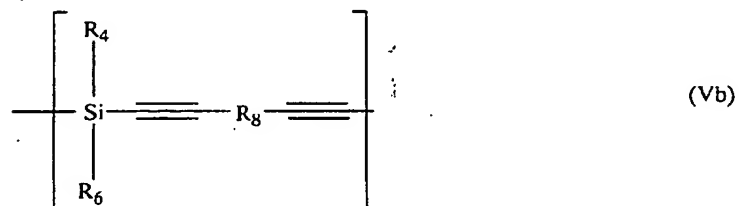


dans laquelle le groupe phénylène peut être dans la  
 5 forme o, m ou p et R, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> et n ont la signification  
 déjà donnée ci-dessus et n<sub>2</sub> est un nombre entier de 2 à  
 10.

Ce motif répétitif est généralement répété n<sub>3</sub>  
 fois, avec n<sub>3</sub> étant un nombre entier, par exemple de 2  
 10 à 100.

Ou bien le polymère, selon ce deuxième mode  
 de réalisation de la composition de l'invention, pourra  
 être un polymère comprenant un motif répétitif de  
 formule :

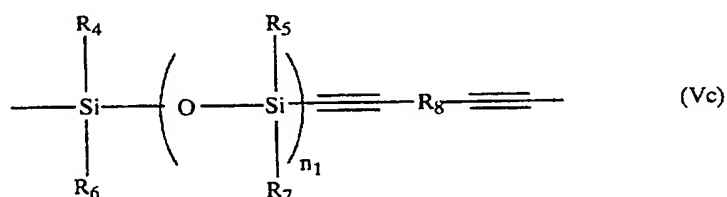
15



dans laquelle R<sub>4</sub> et R<sub>6</sub> ont la signification déjà donnée  
 ci-dessus, et R<sub>8</sub> représente un groupe comprenant au  
 20 moins deux noyaux aromatiques comprenant, par exemple  
 de 6 à 20 C, liés par au moins une liaison covalente  
 et/ou au moins un groupe divalent, ce motif répétitif

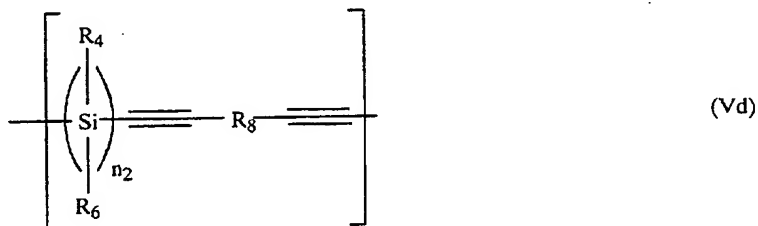
est généralement répété  $n_3$  fois, avec  $n_3$ , tel que défini plus haut.

Ou bien le polymère, selon ce deuxième mode de réalisation de la composition de l'invention, pourra  
5 être un polymère comprenant un motif répétitif de formule :



10 dans laquelle  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_8$  et  $n_1$  ont la signification déjà donnée ci-dessus, ce motif répétitif pouvant de même être répété  $n_3$  fois.

Enfin, le polymère, selon ce deuxième mode de réalisation de la composition de l'invention, pourra  
15 être un polymère comportant un motif répétitif de formule :



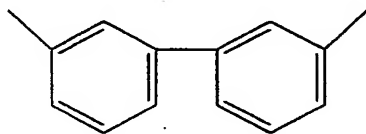


dans laquelle  $R_4$ ,  $R_6$ ,  $R_8$  et  $n_2$  ont la signification déjà donnée ci-dessus, ce motif pouvant être répété  $n_3$  fois.

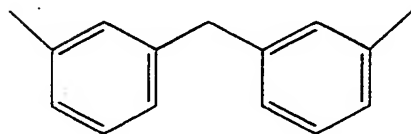
En particulier, dans les formules (III), (IV) et (V) ci-dessus,  $R_8$  représente un groupe comprenant au moins deux noyaux aromatiques séparés par au moins une liaison covalente et/ou un groupe divalent.

Le groupe  $R_8$  peut, par exemple, être choisi parmi les groupes suivants :

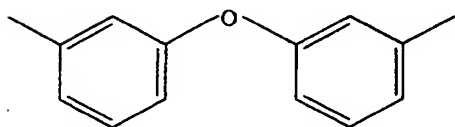
10



(VI)

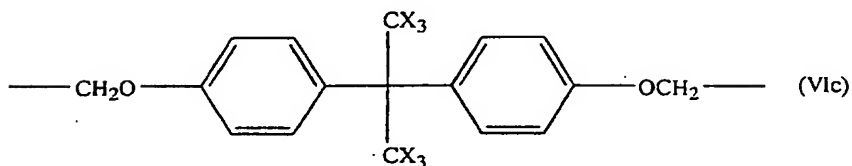


(VIa)

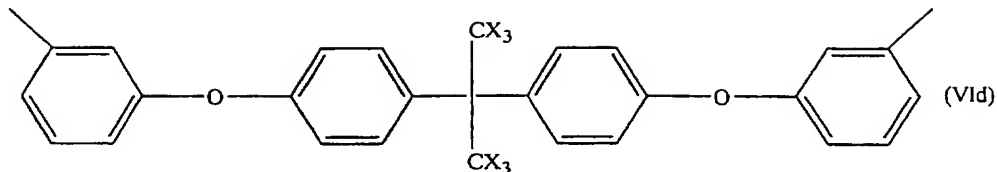


(VIb)

15



(VIc)



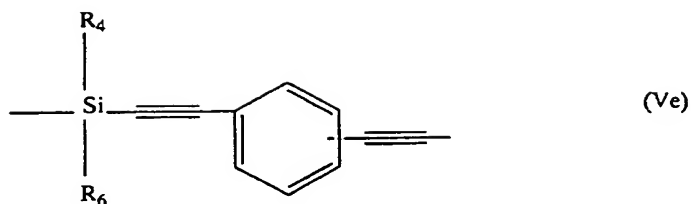
5 où X représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène (F, Cl, Br, ou I).

Ou bien, le polymère selon ce deuxième mode de réalisation de l'invention pourra comprendre plusieurs motifs différents répétitifs, comprenant au  
10 moins un groupe espaceur inerte.

Lesdits motifs répétitifs sont choisis, de préférence, parmi les motifs répétitifs des formules (V), (Va), (Vb), (Vc) et (Vd), déjà décrits plus haut.

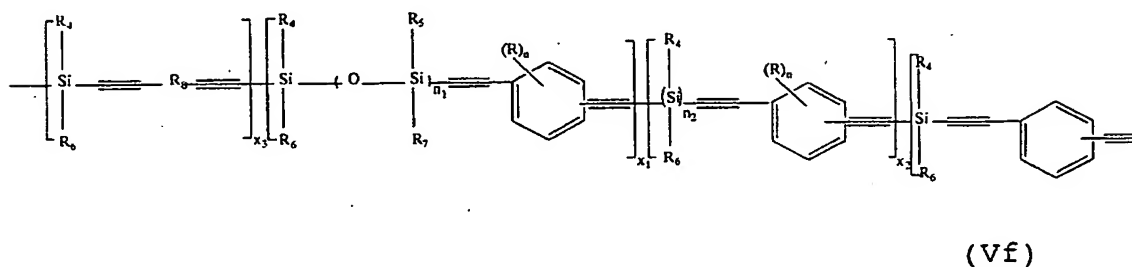
Lesdits motifs répétitifs sont répétés  
15 respectivement  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_4$  et  $x_5$  fois, où  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_4$  et  $x_5$  représentent généralement des nombres entiers de 0 à 100 000, à la condition que au moins deux parmi  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_4$  et  $x_5$  soient différents de 0.

Ce polymère à plusieurs motifs répétitifs  
20 différents peut éventuellement comprendre, en outre, un ou plusieurs motifs répétitifs ne comprenant pas de groupe espaceur inerte, tel qu'un motif de formule (Ve) :



Ce motif est généralement répété  $x_6$  fois, avec  $x_6$  représentant un nombre entier de 0 à 100 000.

5 Un polymère préféré répond, par exemple, à la formule :



10

où  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_6$  sont tels que définis ci-dessus, à la condition que deux parmi  $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$  soient différents de 0.

15 Les polymères selon ce deuxième mode de réalisation de la composition de l'invention comportent, avantageusement en bout de chaîne, des groupes (terminaux) (Y) issus d'un agent limiteur de chaîne, ce qui permet de maîtriser, de moduler leur

20 longueur, leur masse moléculaire, et donc leur viscosité.

Les polymères, selon ce deuxième mode de réalisation de la composition de l'invention, par rapport aux polymères du document EP-B1-0 617 073, se distinguent, notamment, fondamentalement du fait de la présence d'au moins un groupe espaceur dans le motif répétitif.

Les polymères de ce deuxième mode de réalisation de la présente invention, peuvent en outre, se distinguer du fait de la présence en bout de chaîne de groupes Y issus d'un agent limiteur de chaîne.

Ces différences structurales n'ont que très peu d'influence sur les propriétés avantageuses de ces polymères en particulier les propriétés de stabilité thermique du polymère, qui ne sont quasiment pas affectées.

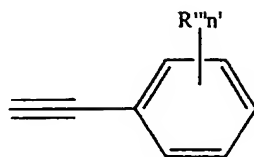
Par contre, les propriétés mécaniques, telles que la capacité de déformation ou la contrainte à la rupture, sont grandement améliorées par la présence du ou des groupes espaceurs.

En outre, la présence avantageuse en bout de chaîne d'un groupe limiteur de chaîne a précisément pour effet que le polymère de l'invention dans ce deuxième mode de réalisation a une longueur et donc une masse moléculaire déterminée, parfaitement définies.

Par conséquent, le polymère selon ce deuxième mode de réalisation de la composition de l'invention a également avantageusement des propriétés rhéologiques parfaitement définies et modulables.

La nature du groupe Y limiteur de chaîne éventuel dépend de la nature de l'agent limiteur de

chaîne dont il est issu, Y pourra représenter un groupe de formule :

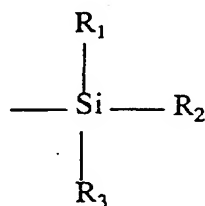


(VII)

5

dans laquelle R'' a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n' a la même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier.

10 Y pourra aussi représenter un groupe de formule (VIII) :



15

(VIII)

20 dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> qui peuvent être identiques ou différents ont la signification déjà donnée ci-dessus.

La masse moléculaire des polymères, selon l'invention, est - du fait qu'ils comportent un groupe limiteur de chaîne - parfaitement définie, et la  
25 longueur du polymère et donc sa masse moléculaire peut être facilement contrôlée par des ajouts dosés de limiteur de chaîne dans le mélange réactionnel se

reflétant par des proportions variables de groupe limiteur de chaîne Y dans le polymère.

Ainsi, le rapport molaire des groupes Y, limiteurs de chaîne, de bout de chaîne aux motifs  
5 répétitifs de type éthynylène phénylène éthynylène silylène est-il généralement de 0,01 à 1,5. De préférence, ce rapport est de 0,25 à 1.

De même, selon l'invention, la proportion molaire des groupes Y, limiteurs de chaîne, éventuels,  
10 de bout de chaîne est généralement de 1 à 60 et de préférence de 20 à 50% du polymère mis en œuvre dans ce deuxième mode de réalisation de la composition selon l'invention.

La masse moléculaire moyenne en nombre des  
15 polymères, mis en œuvre dans ce deuxième mode de réalisation de la composition selon l'invention, est généralement de 400 à 100 000, et la masse moléculaire moyenne en poids est 500 à 1 000 000.

La masse moléculaire moyenne en nombre des  
20 polymères, selon l'invention, est, du fait qu'ils comportent un groupe limiteur de chaîne, parfaitement définie, et est généralement de 400 à 10 000 et la masse moléculaire moyenne en poids est de 600 à 20 000.

Ces masses sont déterminées par  
25 chromatographie par perméation de gel (GPC) à partir d'un étalonnage polystyrène.

Grâce au fait que le polymère, dans ce deuxième mode de réalisation, a avantageusement des groupes limiteurs de chaîne, la maîtrise de la masse  
30 moléculaire des polymères qui se situe généralement

dans la gamme précitée ci-dessus, permet de maîtriser parfaitement la viscosité des polymères.

Ainsi, les viscosités des polymères, mis en œuvre dans ce deuxième mode de réalisation de la composition selon l'invention, se situent dans une  
5 gamme de valeurs de 0,1 à 1000 mPa.s, pour des températures allant de 20 à 160°C, à l'intérieur de la gamme de masses mentionnée ci-dessus.

La viscosité dépend aussi de la nature des  
10 groupements portés par les cycles aromatiques et le silicium. Ces viscosités qui ne peuvent être obtenues avec les polymères de l'art antérieur sont totalement compatibles avec les techniques classiques de préparation des composites.

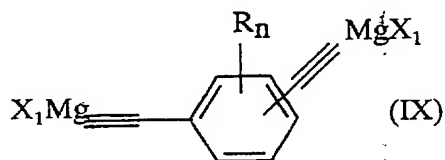
15 Selon l'invention, il est ainsi possible de modifier à volonté en fonction des contraintes technologiques de mise en œuvre du composite, la viscosité du polymère.

La viscosité est par ailleurs liée à la  
20 température de transition vitreuse (Tg). La température de transition vitreuse des polymères, selon l'invention, sera donc généralement de -250 à +10°C, ce qui est très inférieur à la température de transition vitreuse des polymères de l'art antérieur.

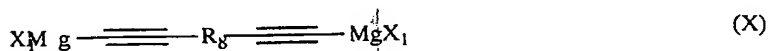
25 Les poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) mis en œuvre dans les compositions de l'invention peuvent être préparés par tous les procédés connus pour la préparation de ces polymères, par exemple les procédés décrits dans les documents  
30 EP-B1-0 617 073 et FR-A-2 798 662.

En particulier, les polymères (I) et (Ia) peuvent être préparés par le procédé du document FR-A-2 798 662 et les polymères à groupe espaceur inerte peuvent être préparés par les procédés analogues à ceux des documents EP-B1-0 617 073, et FR-A-2 798 662 s'ils comportent des groupes limiteurs de chaîne.

Un premier procédé de préparation d'un polymère inclus dans la composition selon l'invention, de préférence de masse moléculaire déterminée portant, éventuellement, en bout de chaîne des groupes issus d'un agent limiteur de chaîne, ledit polymère répondant notamment à la formule (V), (Va), (Vb), (Vc) ou (Vd), donnée plus haut, comprend la réaction d'un réactif de GRIGNARD de formule générale :



ou de formule générale :



dans lesquelles le groupe phénylène (formule (IX)) peut être dans la forme o, m ou p, et R, R<sub>g</sub> et n ont la signification indiquée ci-dessus, et X<sub>1</sub> représente un atome d'halogène tel que Cl, Br, F, ou I (de

BEST AVAILABLE COPY



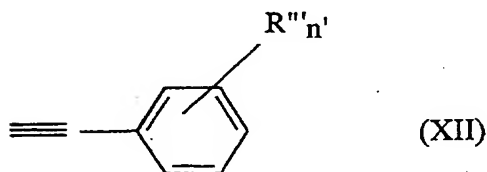
préférence,  $X_1$  est Cl), éventuellement en mélange avec un agent limiteur de chaîne, par exemple de formule :



5

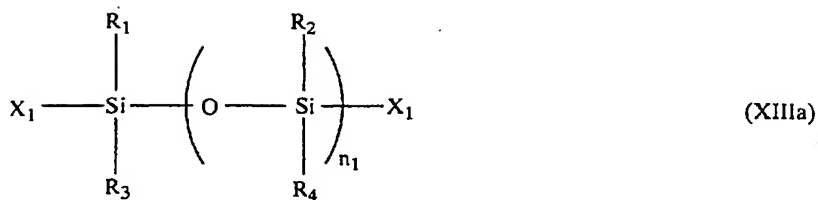
$X_1$  ayant la signification déjà donnée ci-dessus, et Y est un groupe choisi parmi les groupes de formule :

10



15 dans laquelle  $R'''$  a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et  $n'$  a la même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier ; avec un dihalogénure (dihalogénosilane ou dihalogénosiloxane) de formule

20 (XIII) (a, b, ou c) :



ou



ou



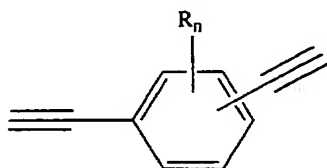
dans lesquelles  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$  identiques ou  
 5 différents,  $\text{X}_1$ ,  $n_1$  et  $n_2$  ont la signification déjà  
 indiquée ci-dessus,  $\text{X}_1$  étant de préférence  $\text{Cl}$ , en  
 présence d'un solvant aprotique, puis une étape  
 d'hydrolyse pour donner le polymère final,  
 respectivement de formule (V), (Va), (Vb), (Vc), (Vd).

10 C'est-à-dire que les polymères de formules  
 respectives (V), (Va), (Vb), (Vc), ou (Vd) sont obtenus  
 respectivement par réaction de (IX) et (XIIIa) ; (IX)  
 et (XIIIb) ; (X) et respectivement (XIIIc), (XIIIa), et  
 (XIIIb).

BEST AVAILABLE COPY

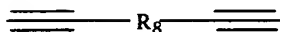
On note que si la réaction implique un limiteur de chaîne, alors on procède directement à l'hydrolyse.

Un second procédé de préparation d'un polymère type de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène), de préférence de masse moléculaire déterminée, portant éventuellement en bout de chaîne des groupes issus d'un agent limiteur de chaîne, ledit polymère répondant notamment à la formule (V), (Va), (Vb), (Vc), (Vd), donnée plus haut, comprend la réaction d'un composé de formule (XIV) :



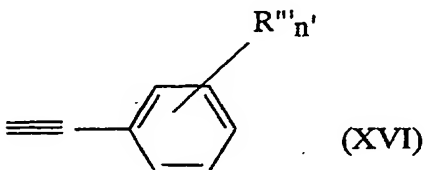
(XIV)

ou de formule générale :



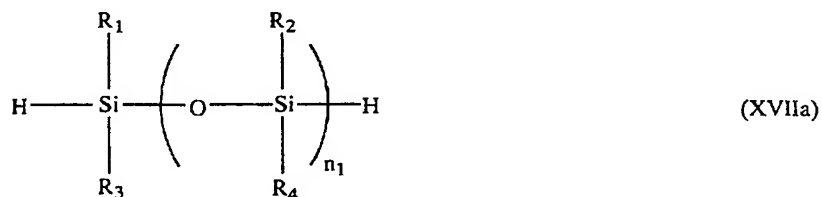
(XV)

dans laquelle le groupe phénylène (formule générale (XIV)) peut être dans la forme o, m, ou p et R et n ont la signification déjà indiquée ci-dessus, éventuellement en mélange avec un agent limiteur de chaîne, par exemple, de formule (XVI) :



(XVI)

dans laquelle R''' a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n' a  
 5 la même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier avec un composé de formule (XVII) (a, b, ou c) :



ou



ou



10

dans lesquelles R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> qui peuvent être identiques ou différents et n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub> ont la signification déjà mentionnée ci-dessus, en présence d'un oxyde de métal basique pour donner le composé  
 15 final de formule (V), (Va), (Vb), (Vc) ou (Vd), respectivement.

C'est-à-dire que les polymères de formules respectives (V), (Va), (Vb), (Vc) ou (Vd) sont obtenus respectivement par réaction de (XIV) et (XVIIa) ; (XIV) et (XVIIb) ; (XVII) et respectivement (XVIIc), (XVIIa) et (XVIIb).

Selon l'invention, et de manière surprenante, le contrôle des masses des polymères, selon l'invention, peut être obtenu de préférence par ajout dans le milieu réactionnel d'une espèce réactive encore appelée agent limiteur de chaîne qui vient bloquer la réaction de polymérisation sans affecter le rendement global de la réaction.

Que ce soit dans le premier procédé ou dans le second procédé, la longueur du polymère et donc sa masse moléculaire, et par voie de conséquence, sa viscosité sont en corrélation directe avec pourcentage molaire d'agent limiteur de chaîne. Ce pourcentage molaire est défini par le rapport en mole de l'agent limiteur de chaîne sur le total des moles d'agent limiteur de chaîne et de composés diacétylénique de formule (IX), ou (X), ou (XIII) ou (XV)  $\times 100$ . Ce pourcentage peut aller de 1 à 60 %, de préférence de 20 à 50%.

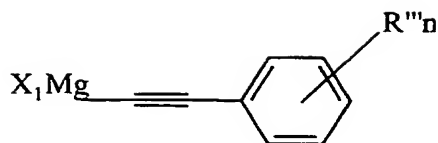
L'invention concerne également le produit durci susceptible d'être obtenu par traitement thermique à une température généralement de 50 à 500°C de la composition décrite ci-dessus, éventuellement en présence d'un catalyseur.

Enfin, l'invention a également trait à une matrice pour composite comprenant le polymère décrit plus haut.

De manière détaillée, le procédé de préparation d'un polymère de type poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène), peut être celui décrit dans le document EP-B1-0 617 073 dans le cas où le polymère ne présente pas d'agent limiteur de chaîne, ou bien il peut s'agir d'un procédé qui est sensiblement analogue à celui décrit dans le document EP-B1-0 617 073 et qui est celui décrit dans le document FR-A-2 798 662. Ce dernier procédé dénommé « premier procédé de préparation » selon l'invention se différencie du procédé du document EP-B1-0 617 073 par l'incorporation dans le mélange d'un agent limiteur de chaîne, par le traitement final des polymères et éventuellement par le rapport molaire des réactifs organomagnésiens et dichlorosilane. On pourra donc, relativement aux conditions de ce procédé, se référer à ce document EP-B1-0 617 073 ainsi qu'au document FR-A-2 798 662.

Les réactifs de GRIGNARD de formule (IX) mis en jeu dans le premier procédé de préparation, selon l'invention, sont notamment ceux décrits dans le document EP-B1-0 617 073 aux pages 5 à 7 (Formules (3) et (8) à (20)). Les réactifs de GRIGNARD de formule (X) sont, par exemple, choisis parmi les composés obtenus à partir des formules (VI) à (VIId).

L'agent limiteur de chaîne de formule (XI) peut être un composé organomagnésien monoacétylénique de formule :



5

$R''$ ,  $X_1$  et  $n$  ont déjà été définis ci-dessus.

Des exemples du monohalogénosilane, intervenant par exemple dans l'étape précédant l'hydrolyse, sont donnés dans le brevet EP-B1-0 617 073 à la page 9 (formule (5)).

Des exemples des composés monoacétyléniques dont sont issus les organomagnésiens monoacétyléniques (XI) sont les suivants : phénylacétylène, 4-éthynyltoluène 4-éthynylbiphényle, 1-éthynyl 4-méthoxybenzène.

Le réactif de GRIGNARD (IX) ou (X), en mélange avec le composé limiteur de chaîne répondant à la formule ci-dessus est mis à réagir avec un dihalogénosilane, reproduit à l'une des formules générales (XIIIa) à (XIIIc).

Des exemples de tels dihalogénosilanes (par exemple, ceux de formule (XIIIb)) sont les dichlorosilanes décrits aux pages 7 à 9 du brevet EP-B1-0 617 093 et répondent notamment aux formules (21) à (26) donnés dans ce document.

Les conditions de la réaction de polymérisation telles que le solvant, la durée de la réaction, la température, etc... (à l'exclusion du "post-traitement") sont sensiblement les mêmes que celles décrites dans le document EP-B1-0 617 073 auquel il est fait référence en particulier à la page 14.

Les seules différences dans cette étape de polymérisation proprement dite concernent l'addition d'un réactif supplémentaire limiteur de chaîne. Les conditions de la réaction sont par ailleurs  
5 sensiblement les mêmes.

Cependant et, selon l'invention, de préférence, dans le cas avantageux où l'on met en oeuvre le rapport du nombre de fonction acétylénique par le nombre de fonctions halogènes portées par le  
10 silane doit être le plus proche possible de 1, et de préférence de 0,9 à 1,1. Le rapport molaire de phénylacétylène par diéthynylbenzène est de préférence compris entre 0,01 et 1,5 et idéalement entre 0,25 et 1 (pourcentage de 1 à 60 %).

15 Ceci s'applique également au cas de la variante du premier procédé dans lequel le limiteur de chaîne est un monohalogénosilane.

Selon l'invention, du fait que l'on utilise un limiteur de chaîne, suite à la réaction de  
20 polymérisation, on effectue directement une étape finale d'hydrolyse, on s'affranchit donc d'une étape par rapport au procédé analogue de l'art antérieur en particulier dans le cas où le limiteur de chaîne est un organomagnésien.

25 En effet, dans le document EP-B1-0 617 073 on réalise un post-traitement du polymère déjà préparé, dont la masse moléculaire est figée, par un monohalogénosilane puis une hydrolyse. Il est à noter que dans ce cas le monohalogénosilane ne joue pas le  
30 rôle de limiteur de chaîne puisqu'il n'est pas au contraire de la présente invention inclus dans le



mélange réactionnel de départ et que son action n'a aucune influence sur la masse moléculaire du polymère.

Selon l'invention, en fin de réaction, le polymère est hydrolysé par un volume par exemple de 0,1  
5 à 50 ml par gramme de polymère d'une solution acide par exemple environ 0,01 à 10 N d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique.

Le solvant idéal est le tétrahydrofurane. Dans ce cas, le mélange réactionnel est alors décanté  
10 et le solvant de la phase organique est substitué par un volume par exemple de 0,1 à 100 ml par gramme de polymère et idéalement de 1 à 10 ml par gramme de polymère par tout type de solvant non miscible à l'eau, tels que le xylène, toluène, benzène, chloroforme,  
15 dichlorométhane ou alcane à plus de 5 carbones. Dans le cas d'une réaction conduite dans un solvant non miscible à l'eau, cette étape peut être supprimée. La phase organique est alors lavée par exemple de 1 à 5 fois et de préférence 2 à 3 fois avec un volume d'eau  
20 par exemple de 0,1 à 100 ml par gramme de polymère et idéalement de 1 à 10 ml par gramme de polymère, de façon à neutraliser la phase organique et d'en extraire toutes les impuretés telles que les sels de magnésium et d'halogènes. Le pH de la phase organique doit être  
25 de préférence compris entre 5 et 8 et idéalement entre 6,5 et 7,5. Après évaporation du solvant, le polymère est séché sous un vide compris entre 0,1 et 500 mbars sous une température comprise entre 20 et 150°C pendant un temps compris entre 15 minutes et 24 heures.

30 Le second procédé de préparation des polymères selon l'invention est un procédé faisant

appel à une déhydrogénation en présence d'un oxyde basique de métal.

Un tel procédé ne diffère essentiellement du procédé analogue décrit dans les documents [1] et [4] ainsi que dans le document EP-B1-0 617 073 que par le fait qu'un agent limiteur de chaîne est ajouté au mélange réactionnel.

Le mélange réactionnel comprend un composé de formule (XIV) par exemple : 1,3-diéthylnylbenzène ou (XV), et un agent limiteur de chaîne qui dans ce second procédé est un monoacétylénique (XVI) analogue à celui déjà décrit plus haut pour le premier procédé.

Le composé (XIV), ou (XV), en mélange avec l'agent limiteur de chaîne réagit avec un dihydrosilane de formule (XVIIa) à (XVIIc).

L'oxyde de métal basique utilisé est de préférence choisi parmi les oxydes de métaux alcalins, alcalino-terreux, les oxydes de lanthanides, les oxydes de scandium, yttrium, thorium, titane, zirconium, hafnium, cuivre, zinc, cadmium et leurs mélanges.

Des exemples de tels oxydes sont donnés dans le document EP-B1-0 617 073 aux pages 16 et 17 auxquels il est fait ici explicitement référence. Ces oxydes peuvent être soumis à un traitement d'activation tel que décrit dans le brevet EP-B1-0 617 073.

Les produits durcis préparés par traitement thermique des compositions, selon l'invention, sont par exemple produits en mélangeant, tout d'abord, le polymère et le composé « plastifiant » (sous forme liquide) et en faisant ensuite fondre ce mélange ; ou

bien, en dissolvant, tout d'abord, le polymère et le composé plastifiant dans un solvant adéquat.

Puis, on met la composition éventuellement sous la forme voulue, et on la chauffe dans une  
5 atmosphère gazeuse d'air, d'azote ou de gaz inerte tel que l'argon ou l'hélium.

La température du traitement va en général de 50 à 500°C, de préférence de 100 à 400°C et de préférence encore de 150 à 350°C, et le chauffage est  
10 réalisé généralement pendant une durée d'une minute à 100 heures.

Du fait de la structure analogue des polymères, selon l'invention, et des polymères du document EP-B1-0 617 073, leur procédé de durcissement  
15 est sensiblement identique et l'on pourra se reporter à ce document page 17, ainsi qu'au document FR-A-2 798 622, pour plus de détails.

La composition de l'invention, c'est-à-dire la composition comprenant le mélange d'au moins un  
20 polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) et d'au moins un composé susceptible d'exercer un effet plastifiant dans le mélange une fois ce dernier durci, en d'autres termes, la résine poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène)  
25 « plastifiée » peut également être durcie à des températures inférieures aux températures de réticulation thermiques, sous l'action d'un catalyseur des réactions de Diels Alder et d'hydrosilylation. En particulier, les catalyseurs à base de platine, tels  
30 que  $H_2PtCl_6$ ,  $Pt(DVDS)$ ,  $Pt(DVDS)$ ,  $Pt(dba)$ , où DVDS représente le divinylidisiloxane, TVTS le

trivinyltrisiloxane et dba, la dibenzilidène acétone ;  
et les complexes de métaux de transition, tels que  
 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  ou  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  et  $\text{Pd}(\text{dba})$   
pourront être utilisés pour la catalyse des réactions  
5 d'hydrosilylation.

Les catalyseurs à base de pentachlorure de  
métaux de transition, tels que  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{NbCl}_5$  ou  $\text{MoCl}_5$   
seront quant à eux avantageusement utilisés pour  
catalyser les réactions de type Diels Alder.

10 La catalyse de ces réactions permet de mettre  
en œuvre des composés « plastifiants » de faible masse  
moléculaire et donc de bas point d'ébullition. Ces  
composés seront facilement choisis par l'homme du  
métier parmi les composés susceptibles d'exercer un  
15 effet plastifiant cités plus haut. Ces « plastifiants »  
seront avantageusement utilisés pour abaisser la  
viscosité du mélange avant la mise en œuvre.

La nature et la structure des matériaux ou  
produits durcis obtenus dépendent du ou des polymères  
20 de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) et du  
composé susceptible d'exercer un effet plastifiant (qui  
peut être aussi un polymère) utilisés.

Il est ainsi possible de réaliser des  
produits ou matériaux durcis composites  
25 polymère-polymère, constitués d'une matrice du polymère  
au sein de laquelle sont dispersés des nodules  
constitués du composé exerçant un effet plastifiant,  
tel qu'un polymère (« plastifiant ») additionné. Ce cas  
de figure est notamment rencontré lorsque le polymère  
30 et le composé plastifiant tel qu'un polymère, utilisé,  
ne sont pas miscibles. La proportion de chaque

constituant conditionne la nature de la matrice et des nodules.

Il est également possible d'obtenir un matériau constitué de deux matrices distinctes constituées respectivement par le polymère et le composé exerçant un effet plastifiant dont les réseaux sont interpénétrés de telle sorte qu'aucune dissociation de phase ne soit perceptible. Ce cas de figure est notamment rencontré lorsque le ou les polymères et le composé « plastifiant », tel qu'un polymère utilisé(s) dans la formulation sont parfaitement miscibles et que le ou les polymère(s) et le composé, tel qu'un polymère, forment simultanément des réseaux durcis.

Enfin, le matériau durci peut également être constitué d'un unique réseau. Ce cas de figure est notamment rencontré lorsque le polymère et le composé tel qu'un polymère, présentent des possibilités de réaction les uns avec les autres. En particulier, des composés « plastifiants » réactifs, tels que les polymères fonctionnalisés avec des fonctions acétyléniques ou des fonctions avec des silanes hydrogénés, sont susceptibles de réagir ainsi.

La préparation de composites à matrice organique comprenant le polymère de l'invention peut se faire par de nombreuses techniques. Chaque utilisateur l'adapte à ses contraintes. Le principe est généralement toujours le même : à savoir, enduction d'un renfort textile par la résine, puis réticulation par traitement thermique comportant une vitesse de

montée en températures de quelques degrés/minute, puis un palier proche de la température de réticulation.

Il est à noter que dans le cas décrit plus haut, où l'on est en présence d'un matériau durci composite polymère-polymère, la présence d'un renfort textile n'est pas nécessaire.

L'invention va maintenant être décrite en référence à l'exemple suivant, donné à titre illustratif et non limitatif.

10

### Exemple

Plastification du poly(méthylène silylène éthynylène phénylène éthynylène) par l'hexaméthyltrisiloxane.

15

### 1. Principe

Le poly(méthylène silylène éthynylène phénylène éthynylène) est obtenu par des réactions de couplage magnésien classiques entre un silane dihalogéné et le réactif de GRIGNARD difonctionnel du diéthynylbenzène.

La viscosité de ce polymère est ajustée par l'introduction de phényl-acétylène, conformément au document FR-A-2 798 662 cité plus haut. La plastification du poly(méthylène silylène éthynylène phénylène éthynylène) est obtenue par réaction avec le composé trisiloxane, c'est-à-dire l'hexaméthyltrisiloxane, sous l'effet catalytique d'un catalyseur à base de platine.

20

25

30

## 2. Mise en œuvre

A 10 g de poly(méthylène silylène éthynylène  
5 phénylène éthynylène), on ajoute 2 g  
d'hexaméthyltrisiloxane et 50 mg d'une solution de THF  
contenant du  $H_2PtCl_6$  à la concentration de 20 g/l. Le  
mélange homogène ainsi obtenu est maintenu à  
température ambiante, jusqu'à gélification. Le gel peut  
10 alors être porté en température selon les conditions  
standards de ce type de polymères non plastifiés.

Après post-cuisson dans des conditions de  
températures adaptées selon les applications, on  
obtient un matériau durci dont les propriétés  
15 mécaniques sont améliorées par rapport aux matériaux  
obtenus sans plastifiant.

A titre d'exemple, les matériaux durcis  
obtenus selon l'exemple ci-dessus conforme à  
l'invention présentent notamment un allongement à la  
20 rupture trois fois supérieur à celui qui peut être  
mesuré sur un matériau non plastifié non conforme à  
l'invention.

REFERENCES

- [1] « New Highly Heat-Resistant Polymers containing Silicon : Poly(silyleneethynylene-phenylene ethynylene)s » par ITOH M., INOUE K., IWATA K., MITSUZUKA M. et KAKIGANO T., Macromolecules, 1997, 30, pp. 694 - 701.
- [2] CORRIU Robert J. P. et al., Journal of polymer science : Part C : Polymer Letters, 1990, 28, pp. 431 - 437.
- [3] « Copper (I) chloride catalyzed cross dehydrocoupling reactions between silanes and ethynyl compounds. A new method for the copolymerization of silanes and alkynes » par Liu H. Q. ; HARROD J. F. The Canadian Journal of Chemistry, 1990, vol. 68, pp. 1 100 - 1 105.
- [4] « A novel synthesis and extremely high Thermal stability of Poly[(phenylsilylene)-(ethynylene-1,3-phenylene ethynylene)] » par ITOH M., INOUE K., IWATA K., MITSUZUKA M., KAKIGANO T. ; Macromolécules, 1994, 27, pp. 7 917 - 7 919.
- [5] KUROKI S. ; OKITA K. ; KAKIGANO T. ; ISHIKAWA J. ; ITOH M. ; Macromolecules, 1998, 31, 2 804 - 2 808.



REVENDICATIONS

1. Composition comprenant le mélange d'au moins un polymère de poly(éthynylène phénylène  
5 éthynylène silylène) et d'au moins un composé susceptible d'exercer un effet plastifiant dans le mélange, une fois ce dernier durci.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit composé susceptible d'exercer un effet  
10 plastifiant est choisi parmi les polymères et résines organiques et inorganiques.

3. Composition selon la revendication 2, dans laquelle les polymères organiques sont choisis parmi les polymères thermoplastiques et les polymères  
15 thermodurcissables.

4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle les polymères thermoplastiques sont choisis parmi les polymères fluorés.

5. Composition selon la revendication 3, dans laquelle les polymères thermodurcissables sont choisis  
20 parmi les résines époxydes, les polyimides (poly(bismaléimides)), les polyisocyanates, les résines formophénoliques, les silicones ou polysiloxanes, et tous les autres polymères aromatiques et/ou  
25 hétérocycliques.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le composé tel qu'un polymère susceptible d'exercer un effet  
plastifiant et le poly(éthynylène phénylène éthynylène  
30 silylène) ne sont pas miscibles l'un avec l'autre.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le composé tel qu'un polymère susceptible d'exercer un effet plastifiant et le poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) présentent une miscibilité partielle l'un avec l'autre.

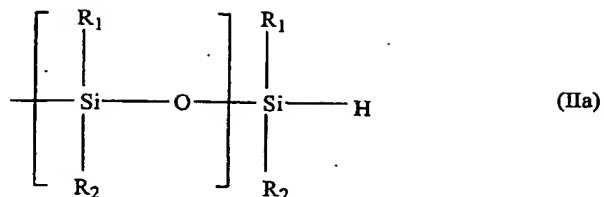
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le composé tel qu'un polymère susceptible d'exercer un effet plastifiant et le poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) sont parfaitement miscibles entre eux.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le composé susceptible d'exercer un effet plastifiant est un composé réactif.

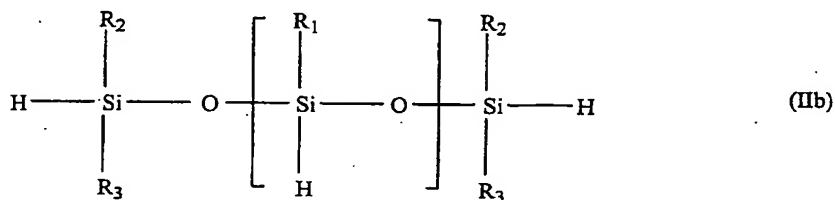
10. Composition selon la revendication 9, dans laquelle ledit composé susceptible d'exercer un effet plastifiant comprend au moins une fonction réactive choisie parmi les fonctions acétyléniques et les fonctions silanes hydrogénées.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, dans laquelle le composé réactif est choisi parmi les polymères et résines silicones hydrogénés et/ou comprenant au moins une fonction acétylénique.

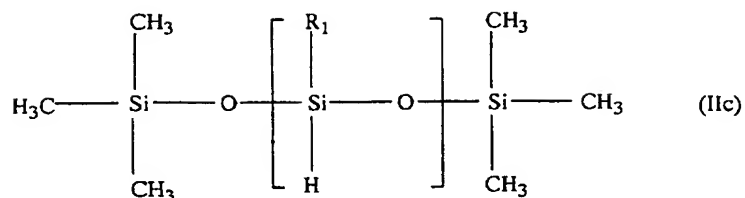
12. Composition selon la revendication 11, dans laquelle le composé réactif est choisi parmi les polymères et résines ayant les formules suivantes :



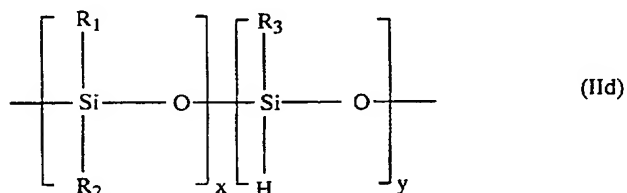
- 5 où  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle de 1 à 10 C et notamment un groupe méthyle, et où un ou plusieurs des atomes d'hydrogène portés par les atomes de silicium et les atomes de carbone peuvent être remplacés par un groupe réactif,
- 10 tel qu'un groupe acétylénique ;



- 15 où  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle de 1 à 10 C et notamment un groupe méthyle, et où un ou plusieurs des atomes d'hydrogène portés par les atomes de silicium et les atomes de carbone peuvent être remplacés par un groupe réactif, tel qu'un groupe acétylénique ;



où R1 représente un groupe alkyle de 1 à 10 C et  
notamment le groupe méthyle, et où un ou plusieurs des  
atomes d'hydrogène portés par les atomes de silicium et  
les atomes de carbone peuvent être remplacés par un  
groupe réactif, tel qu'un groupe acétylénique ;



10

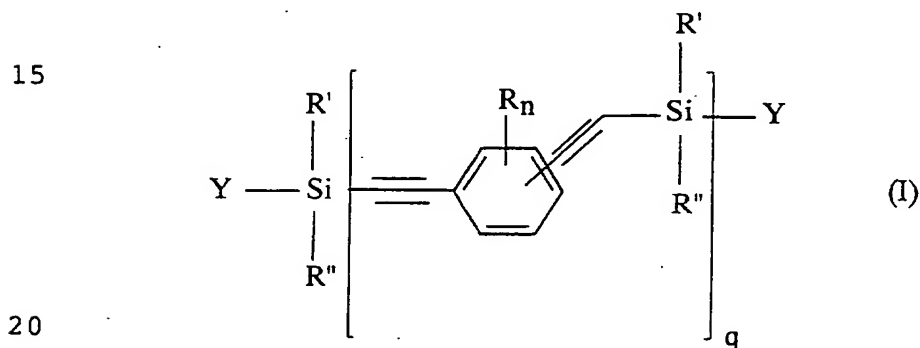
où  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle de 1 à 10 C et notamment le groupe méthyle et où un ou plusieurs des atomes d'hydrogène portés par les atomes de silicium et les atomes de carbone peuvent être remplacés par un groupe réactif, tel qu'un groupe acétylénique, x et y représentent la fraction molaire de chacun des motifs concernés et sont susceptibles de varier entre 0 et 1.

20 13. Composition selon l'une quelconque des  
revendications 1 à 12, dans laquelle la masse molaire

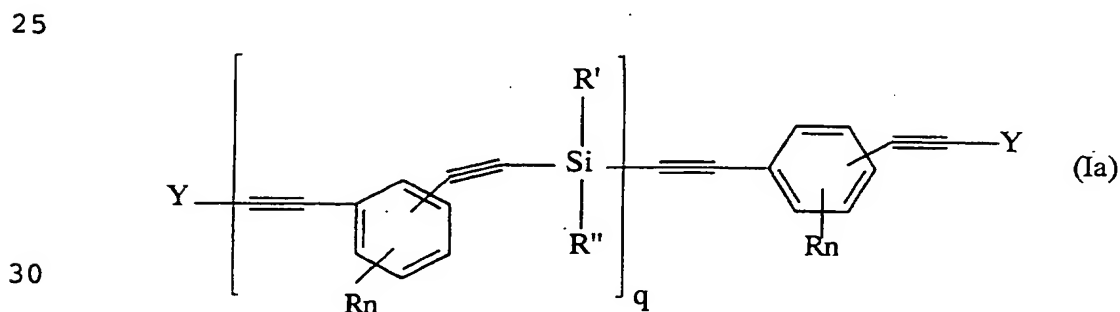
du ou des composé(s) susceptible(s) d'exercer un effet plastifiant est comprise entre 200 et  $10^6$  g/mol.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle la quantité de composé susceptible d'exercer un effet plastifiant est comprise entre 0,1 et 200 % et de préférence entre 10 et 50 % de la masse du poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène).

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle le polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) répond à la formule (I) suivante :



ou à la formule (Ia) suivante :



dans lesquelles le groupe phénylène du motif répétitif central peut être dans la forme o, m ou p ; R

5 représente un atome d'halogène (tels que F, Cl, Br et I), un groupe alkyle (linéaire, ou ramifié) ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, cyclohexyle), un groupe alcoxy ayant

10 de 1 à 20 atomes de carbone (tel que méthoxy, éthoxy, propoxy), un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phényle), un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phénoxy), un groupe alcényle (linéaire, ou ramifié)

15 ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tels que vinyle, allyle, cyclohexényle), un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que éthyne, propargyle), un groupe amino, un groupe amino substitué

20 par un ou deux substituants ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que diméthylamino, diéthylamino, éthylméthylamino, méthylphénylamino) ou un groupe silanyle ayant de 1 à 10 atomes de silicium (tel que silyle, disilanyle ( $-\text{Si}_2\text{H}_5$ ), diméthylsilyle, triméthylsilyle et tétraméthylidisilanyle), un ou

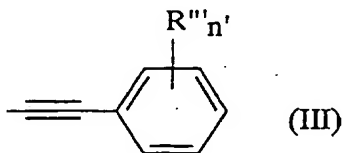
25 plusieurs atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes (tels que F, Cl, Br et I), des groupes alkyle, des groupes alcoxy (tels que méthoxy, éthoxy et propoxy),

30 des groupes aryle, des groupes aryloxy (tels qu'un groupe phénoxy), des groupes amino, des groupes amino

substitués par un ou deux substituants ou des groupes silanyles ; n est un nombre entier de 0 à 4 et q est un nombre entier de 1 à 40 ; R' et R'' identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un  
 5 groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un  
 10 groupe alcényle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un ou plusieurs des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R' et R'' pouvant être remplacés par des  
 15 atomes d'halogène, des groupes alkyle, des groupes alcoxy, des groupes aryles, des groupes aryloxy, des groupes amino, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles, des exemples de ces groupes ont déjà été cités ci-dessus pour R ; et Y représente un groupe  
 20 issu d'un agent limiteur de chaîne.

16. Composition selon la revendication 15, dans laquelle le polymère répond à la formule (I) et Y représente un groupe de formule (III) :

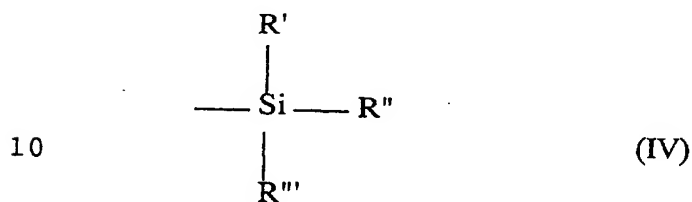
25



30 dans laquelle R''' a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n' a la

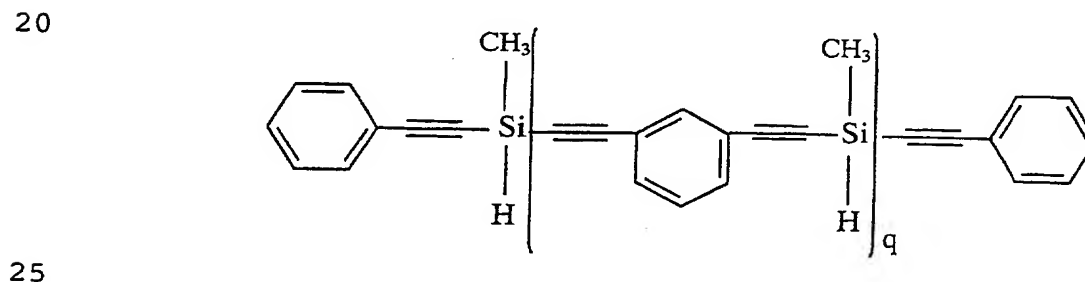
même signification que  $n$  et peut être identique ou différent de ce dernier.

17. Composition selon la revendication 15,  
dans laquelle le polymère répond à la formule (Ia) et Y  
5 représente un groupe de formule (IV) :



15 dans laquelle R', R" et R"' qui peuvent être identiques ou différents ont la signification déjà donnée dans la revendication 15 et la revendication 16.

18. Composition selon la revendication 15, dans laquelle le polymère répond à la formule suivante :

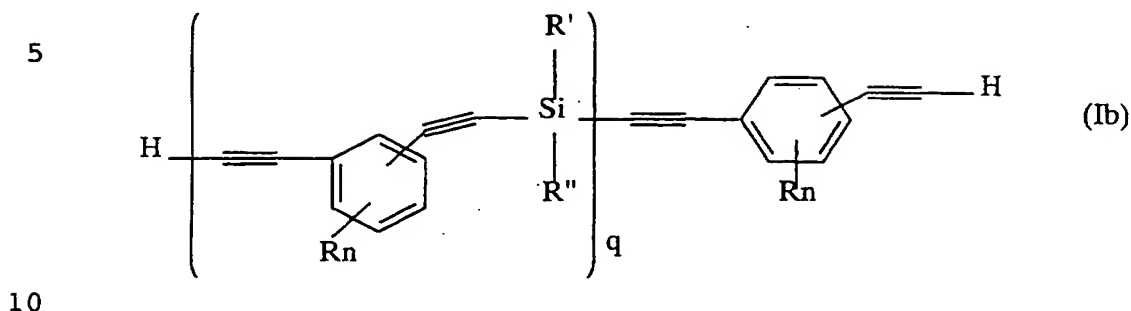


où  $q$  est un nombre entier de 1 à 40.

19. Composition selon la revendication 15,  
dans laquelle le polymère est un polymère de masse  
30 moléculaire déterminée, susceptible d'être obtenu par



hydrolyse des polymères de formule (Ia) et répondant à la formule (Ib) suivante :



dans laquelle R, R', R'', n et q ont la signification déjà donnée dans les revendications 15 et 18.

20. Composition selon la revendication 15, dans laquelle le polymère présente un rapport molaire des groupes Y de bout de chaîne aux motifs répétitifs éthynylène phénylène éthynylène silylène de 0,01 à 1,5, de préférence de 0,25 à 1.

21. Composition selon la revendication 15, dans laquelle la proportion molaire des groupes Y de bout de chaîne est généralement de 1 à 60 et de préférence de 20 à 50% du polymère de formule (I) ou (Ia).

22. Composition selon les revendications 15 et 19, dans laquelle la masse moléculaire moyenne en nombre des polymères (I), (Ia) et (Ib), est de 400 à 10 000, de préférence de 400 à 5 000, et la masse moléculaire moyenne en poids est de 600 à 20 000, de préférence de 600 à 10 000.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle le polymère de

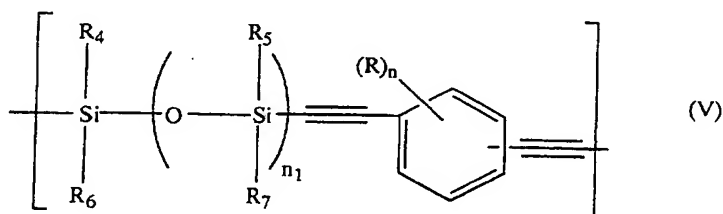
poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) est un polymère comprenant au moins un motif répétitif, ledit motif répétitif comprenant deux liaisons acétyléniques, au moins un atome de silicium, et au moins un groupe espaceur inerte.

24. Composition selon la revendication 23, dans laquelle ledit polymère comporte, en outre, des groupes (Y) issus d'un agent limiteur de chaîne.

25. Composition selon la revendication 23, dans lequel ledit groupe espaceur inerte du polymère n'intervient pas lors d'une réticulation.

26. Composition selon la revendication 23, dans lequel ledit ou lesdits groupe(s) espaceur(s) du polymère est(sont) choisi(s) parmi les groupes comprenant plusieurs noyaux aromatiques liés par au moins une liaison covalente et/ou au moins un groupe divalent, les groupes polysiloxane, les groupes polysilane et toutes les combinaisons possibles de deux ou plus de ces groupes.

27. Composition selon la revendication 23, dans laquelle ledit polymère est un polymère comprenant un motif répétitif de formule (V) :



dans laquelle le groupe phénylène du motif répétitif central peut être dans la forme o, m ou p ; R représente un atome d'halogène (tels que F, Cl, Br et I), un groupe alkyle (linéaire, ou ramifié) ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, cyclohexyle), un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone (tel que méthoxy, éthoxy, propoxy), un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phényle), un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phénoxy), un groupe alcényle (linéaire, ou ramifié) ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tels que vinyle, allyle, cyclohexényle), un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que éthyne, propargyle), un groupe amino, un groupe amino substitué par un ou deux substituants ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que diméthylamino, diéthylamino, éthylméthylamino, méthylphénylamino) ou un groupe silanyle ayant de 1 à 10 atomes de silicium (tel que silyle, disilanyle ( $-\text{Si}_2\text{H}_5$ ), diméthylsilyle, triméthylsilyle et tétraméthylidisilanyle), un ou plusieurs atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes (tels que F, Cl, Br et I), des groupes alkyle, des groupes alcoxy (tels que méthoxy, éthoxy et propoxy), des groupes aryle, des groupes aryloxy (tels qu'un groupe phénoxy), des groupes amino, des groupes amino substitués par un ou deux substituants ou des groupes silanyles ;  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ , identiques ou différents,

représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un

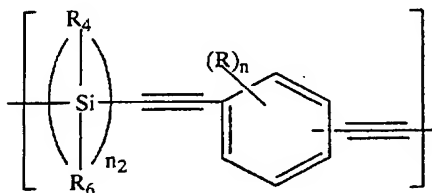
5 groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone,

10 un ou plusieurs des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes, des groupes alkyle, des groupes alcoxy, des groupes aryles, des groupes aryloxy, des groupes amino, des groupes amino

15 disubstitués ou des groupes silanyles, des exemples de ces groupes ont déjà été cités ci-dessus pour  $R$ ,  $n$  est un nombre entier de 1 à 4, et  $n_1$  est un nombre entier de 1 à 10, de préférence de 1 à 4, ce motif répétitif est généralement répété  $n_3$  fois avec  $n_3$  étant un nombre

20 entier, par exemple de 2 à 100.

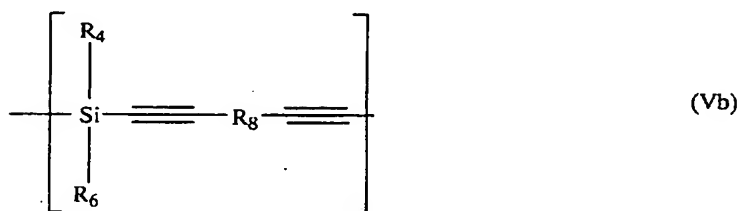
28. Composition selon la revendication 23, dans laquelle ledit polymère est un polymère comprenant un motif répétitif de formule :



(Va)

dans laquelle le groupe phénylène peut être dans la forme o, m ou p et R, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> et n ont la signification déjà donnée dans la revendication 27 et n<sub>2</sub> est un nombre entier de 2 à 10.

- 5 29. Composition selon la revendication 23, dans laquelle ledit polymère est un polymère comprenant un motif répétitif de formule :

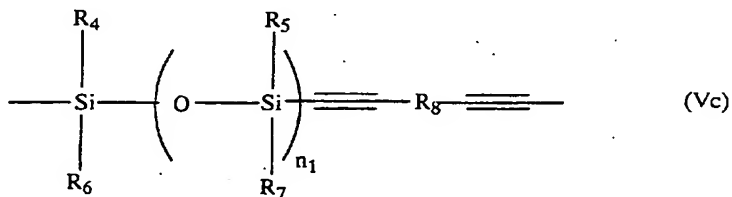


10

dans laquelle R<sub>4</sub> et R<sub>6</sub> ont la signification déjà donnée ci-dessus, et R<sub>8</sub> représente un groupe comprenant au moins deux noyaux aromatiques comprenant, par exemple de 6 à 20 C, liés par au moins une liaison covalente et/ou au moins un groupe divalent.

15

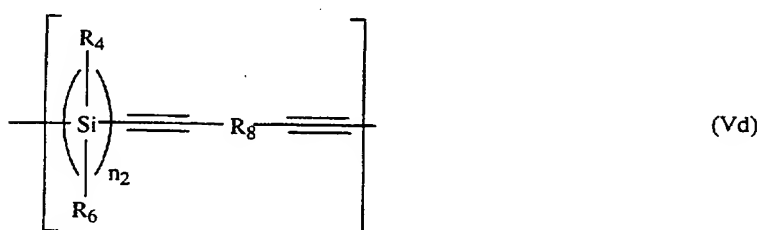
30. Composition selon la revendication 23, dans laquelle ledit polymère est un polymère comprenant un motif répétitif de formule :



20

dans laquelle  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $n_1$  ont la signification déjà donnée dans les revendications 27 et 29.

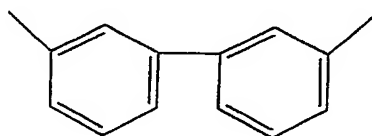
31. Composition selon la revendication 23,  
5 dans laquelle ledit polymère est un polymère comportant un motif répétitif de formule :



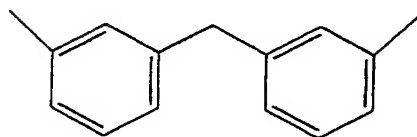
- 10 dans laquelle  $R_4$ ,  $R_6$ ,  $R_8$  et  $n_2$  ont la signification déjà donnée dans les revendications 27, 28 et 29.

32. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 à 31, dans laquelle le groupe  $R_8$  du polymère est choisi parmi les groupes suivants :

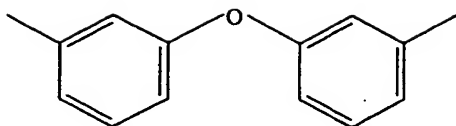
15



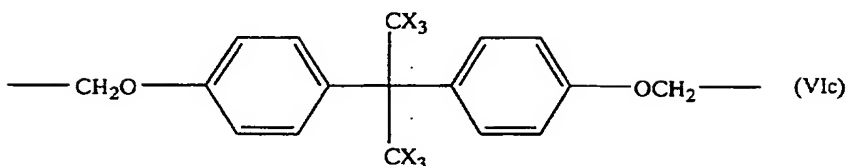
(VI)



(VIa)

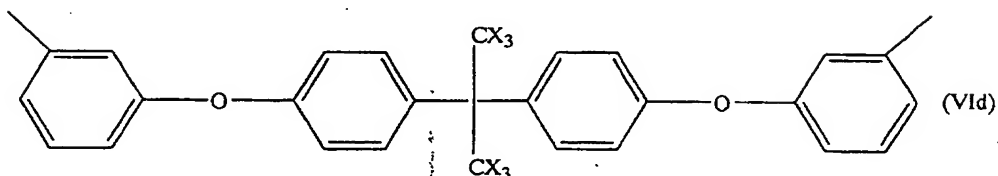


(VIb)



(VIc)

5



(VIId)

où X représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène (F, Cl, Br, ou I).

10 33. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 32, dans laquelle le polymère comprend un motif répétitif répété  $n_3$  fois, avec  $n_3$  étant un nombre entier, par exemple de 2 à 100.

15 34. Composition selon la revendication 23, dans laquelle le polymère comprend plusieurs motifs répétitifs différents comprenant au moins un groupe espaceur inerte.

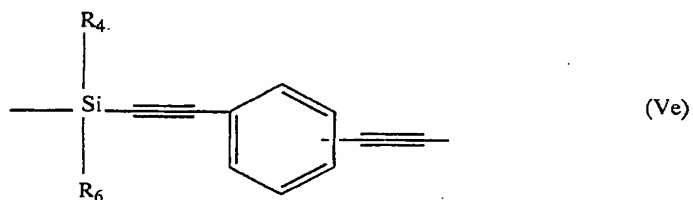
20 35. Composition selon la revendication 34, dans laquelle lesdits motifs répétitifs du polymère, comprenant au moins un groupe espaceur inerte sont choisis parmi les motifs répétitifs des formules (V),

(Va), (Vb), (Vc) et (Vd), définis respectivement dans les revendications 27, 28, 29, 30 et 31.

36. Composition selon la revendication 35, dans laquelle lesdits motifs répétitifs du polymère sont répétés respectivement  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_4$  et  $x_5$  fois,  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_4$  et  $x_5$  représentant des nombres entiers de 0 à 100 000, à la condition que au moins deux parmi  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_4$  et  $x_5$  soient différents de 0.

37. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 36, dans laquelle le polymère comprend, en outre, un ou plusieurs motifs répétitifs ne comprenant pas de groupe espaceur inerte.

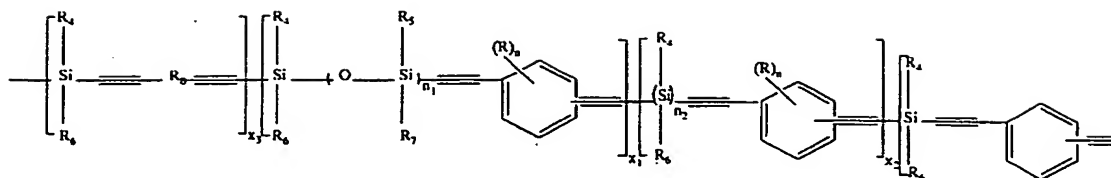
38. Composition selon la revendication 37, dans laquelle ledit motif répétitif du polymère qui, ne comprenant pas de groupe espaceur inerte, répond à la formule :



39. Composition selon la revendication 37 ou 38, dans laquelle ledit motif répétitif du polymère, ne comprenant pas de groupe espaceur inerte, est répété  $x_6$  fois,  $x_6$  représentant un nombre entier de 0 à 100 000.

40. Composition selon l'une quelconque des revendications 34 à 39, dans laquelle le polymère répond à la formule :





41. Composition selon l'une quelconque des revendications 34 à 39, dans laquelle le polymère a une  
 5 masse moléculaire moyenne en nombre de 400 à 10 000 et une masse moléculaire moyenne en poids de 500 à 1 000 000.

42. Produit durci susceptible d'être obtenu par traitement thermique à une température de 50 à  
 10 500°C de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 41, éventuellement en présence d'un catalyseur, tel qu'un catalyseur des réactions de Diels Alder et d'hydrosilylation.

43. Produit durci selon la revendication 42,  
 15 constitué d'une matrice du polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) au sein de laquelle sont dispersés des modules constitués du composé exerçant un effet plastifiant.

44. Produit durci selon la revendication 42,  
 20 constitué de deux matrices distinctes constituées respectivement par le polymère et le composé dont les réseaux sont interpénétrés.

45. Produit durci selon la revendication 42, constitué d'un unique réseau.

25 46. Matrice pour composite comprenant la composition, selon l'une quelconque des revendications 1 à 41.



2836922

N° d'enregistrement  
national

# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 617989  
FR 0202952

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	FR 2 798 662 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 23 mars 2001 (2001-03-23) * revendication 1 * * page 1, ligne 6 - ligne 13 * * page 29, ligne 30 - page 30, ligne 10 *	1	C08L83/16 C08K5/541
A	EP 0 617 073 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 28 septembre 1994 (1994-09-28) * revendications 1,6-12 *	1	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</b>
			C08L C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 novembre 2002		Depijper, R	
<b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0202952 FA 617989**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 21-11-2002  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2798662	A	23-03-2001	FR	2798662 A1	23-03-2001
			EP	1226203 A1	31-07-2002
			WO	0119899 A1	22-03-2001
EP 0617073	A	28-09-1994	DE	69415062 D1	21-01-1999
			DE	69415062 T2	20-05-1999
			EP	0617073 A2	28-09-1994
			JP	7102069 A	18-04-1995
			US	5420238 A	30-05-1995

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**